

INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DAS FASES ANATÁSIO E RUTILO NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO TiO_2 EM COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO DE 538 nm

D. S. Araújo¹, V. C. S. Diniz¹, P. M. A. G. Araújo¹, R. S. Viana², S. A. Júnior², A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande

²Universidade Federal de Pernambuco

¹Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, CEP 58429-900

dagobertoufcg@gmail.com

RESUMO

O TiO_2 é um dos materiais mais estudados na área tecnológica, principalmente em aplicações fotoluminescentes que envolve desde catalisadores a biossensores. Assim, propomos obter TiO_2 pelo método Pechini com relação molar de ácido cítrico/cátions metálicos de 3:1 e 4:1 visando investigar a influência da proporção das fases anatásio e rutilo na fotoluminescência com excitação em comprimento de onda de emissão de 538nm. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, análise termogravimétrica e espectroscopia de excitação. Os resultados indicam a presença de duas fases, com proporção de 78,99 e 83,58% de anatásio e 21,01 e 16,42% de rutilo, densidade de 3,82 e 3,70g/cm³ e excitação no comprimento de onda de emissão de 538nm com intensidade máxima de 91289,2 e 71880,7cps, para as amostras 3:1 e 4:1, respectivamente. A amostra 3:1 com maior percentual da fase rutilo favoreceu a fotoluminescência.

Palavras-Chave: TiO_2 , método Pechini, fotoluminescência.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio (TiO_2) por ser uma cerâmica semicondutora de banda larga proibida tem sido estudado intensivamente nas últimas décadas com um amplo número de aplicações, por conta de suas propriedades intrínsecas, não toxicidade e da sua estabilidade a longo prazo. O TiO_2 pode apresentar-se em sua estrutura diversas fases estruturais, onde as principais fases estruturais que o dióxido de titânio possui são três: anatásio, rutilo, bruquita. O TiO_2 puro (independentemente do tipo de fase formada) tem uma energia de espaçamento entre bandas (banda gap) larga direta de 3,2 eV^(1,2). No entanto, a literatura reporta pequenas diferenças entre

os valores de banda gap para as fases do TiO₂. Para a fase rutilo temos o valor em torno de 3,02 eV⁽³⁾, a fase anatásio em torno de 3,20 eV e a fase bruquita em torno de 2,96 eV^(4, 5).

Existem várias estratégias em laboratório, tais como método Pechini⁽⁶⁾, método sol-gel⁽⁷⁾, reação de combustão⁽⁸⁾, têm sido desenvolvidos para a preparação de nanopartículas de TiO₂.

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

A literatura carece de trabalhos relacionados sobre a influência das fases presentes do TiO₂ em seu estado puro em diferentes valores percentuais para sua finalidade seja voltado a propriedades ópticas, fotocatalíticas ou biomédicas.

Portanto, ainda é um desafio a preparação de nanopartículas de TiO₂ em diversas concentrações para avaliar o quanto a concentração e a percentagens de fases presente no TiO₂ pode influenciar o comportamento óptico, como a fotoluminescência.

A partir dessa lacuna, neste trabalho foi avaliado a influência de diferentes proporções de fases anatásio e rutilo do dióxido de titânio no comportamento óptico de emissão e excitação, a partir da obtenção de nanopartículas de TiO₂ via método Pechini variando a concentração entre ácido cítrico e cátion metálico de 3:1 e 4:1.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram sintetizadas por meio reacional entre ácido cítrico com isopropóxido de titânio e adição de etilenoglicol na proporção 40/60% em relação à massa do ácido cítrico, adotando o método experimental introduzido inicialmente por Pechini (1967)⁽¹²⁾ adaptado para obtenção de nanopartículas. Foram

obtidas cinco amostras de dióxido de titânio nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico/cátion metálico de 3:1 e 4:1.

Para a síntese das amostras de TiO_2 , inicialmente foi preparado o citrato de titânio via reação entre ácido cítrico e isopropóxido de titânio. O ácido cítrico foi dissolvido em 400mL de água destilada num becker, sob agitação constante e aquecimento, em agitador magnético IKA C-MAG HS 7 a 35°C e barra magnética de agitação de 5cm. Nesta solução aquosa de ácido cítrico, o isopropóxido de titânio foi dissolvido lentamente 10mL.

O aquecimento sob agitação constante ocorreu por cerca de 2 horas para dissolver o isopropóxido, obtendo-se um sistema límpido e transparente, e posteriormente aumentou a temperatura da placa para 365°C para que a temperatura da solução atinja-se 70°C e ser adicionado o etilenoglicol aos poucos. Em seguida, após ter adicionado o etileno-glicol na solução, aumentou-se a temperatura de aquecimento da placa para 500°C , onde a mistura dos reagentes foi aquecido até 100°C formando, assim, uma resina, a qual foi pirolisada a $400^\circ\text{C}/1\text{h}$, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida a resina foi desaglomerada em almofariz de ágata e passada em malha ABNT nº325 ($45\mu\text{m}$). As nanopartículas foram depositadas em caixeta quadrada de alumina ($120\times 120\times 24\text{mm}$) para ser submetida a calcinação a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$, com razão de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro modelo BRUKER D2 PHASER, radiação $\text{CuK}\alpha$ com a varredura de 15 a 70° e $0,016$ de passos. A síntese de cada amostra foi realizada em triplicata e as amostras foram nomeadas com a devida proporção molar de cada síntese seguido por algarismos romanos I, II e III, respectivamente. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade (d_{101}) por meio da deconvolução do pico de difração principal do TiO_2 usando-se o software DIFFRAC.EVA. A cristalinidade presente na amostra foi determinada com auxílio do software EVA Bruker-AXS (DIFFRAC.EVA). Para o refinamento do difratograma de raios X, identificação das fases e o cálculo de parâmetro de rede utilizou-se o banco de dados do programa com o software DIFFRAC.TOPAS (Versão 4.2).

Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a equação proposta por Reed⁽¹³⁾, considerando a partícula esférica e sem rugosidade: $D_{\text{BET}} = 6/D_t \cdot S_{\text{BET}}$ onde, D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é a área superficial determinada

pelo método BET (m^2/g), D_t é a densidade teórica (g/cm^3) e 6 é o fator calculado experimentalmente que considera a partícula esférica. 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) onde a densidade utilizada para fase anatásio foi de $3,893 \text{ g}/\text{cm}^3$ e $4,250 \text{ g}/\text{cm}^3$ para fase rutilo obtida da ficha cristalográfica ICDD-21-1272 e ICDD-21-1276, respectivamente.

As perdas de massa das amostras foram obtidas em uma termobalança (modelo SHIMADZU TGA-60), em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na temperatura ambiente até 1000°C . Os espectros de emissão e de excitação 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras foram calcinadas a $500^\circ\text{C}/1\text{h}$, 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⁽¹⁴⁾. Porém, é importante ressaltar que Ribeiro *et al.* (2013)⁽¹⁵⁾ estudou também a relação da proporção de ácido cítrico/cátions metálicos visando obter TiO_2 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 TiO_2 reportada neste trabalho e a síntese reportada por Ribeiro *et al.* (2013) ⁽¹⁵⁾ se deu no fato de que usamos 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 1.

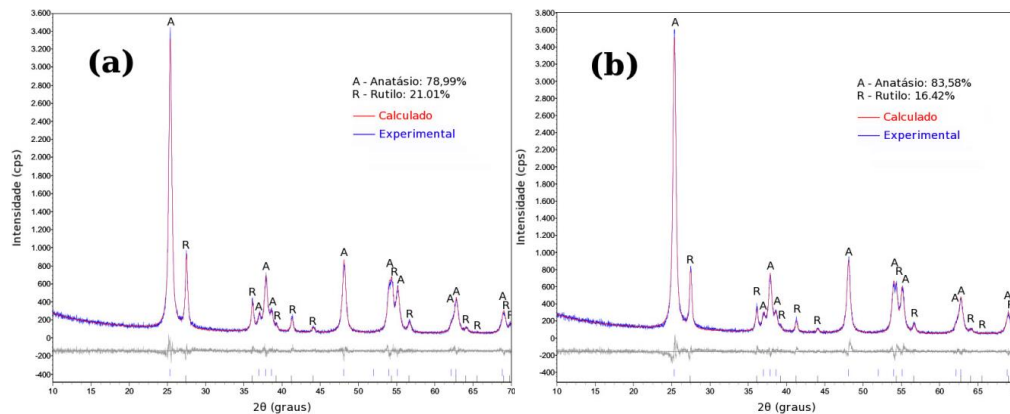


Figura 1 – Difratoogramas de raios-X com refinamento de Rietveld das amostras de titânia nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico/cátion metálico de (a) 3:1 e (b) 4:1.

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

Na Tabela 1 estão expressos os dados de tamanho de cristalito, referente ao pico principal (d_{101}), cristalinidade, parâmetros de rede e quantificação das fases das amostras de dióxido de titânio nas proporções estequiométricas entre ácido cítrico/cátion metálico de 3:1 e 4:1. Pode-se observar um aumento no percentual de fase majoritária uma vez que à medida que a proporção estequiométrica foi aumentando a partir de 3:1 até 4:1 apresentou houve um leve aumento de 15% de fase anatásio. O aumento da rede polimérica tem uma certa influência na formação de nova fases, embora alterando alguns parâmetros durante a metodologia como a

temperatura, tempo de diluição dos reagentes, placa de calcinação pode-se obter resultados.

Tabela 1 – Fases, tamanho do cristalito da fase principal (nm), cristalinidade e parâmetro de rede das amostras reproduzidas.

Amostras	Fases (%)	Tamanho do Cristalito da fase principal (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetro de rede (Å)	GOF
3:1	Anatásio: 79	22,7	82,6	a = 3,78,c = 9,50	1,14
	Rutilo: 21			a = 3,78,c = 9,50	
4:1	Anatásio: 84	22,8	83,9	a = 3,78,c = 9,50	1,27
	Rutilo: 16			a = 3,78,c = 9,50	

Em relação ao tamanho do cristalito da fase principal, as amostras apresentaram de forma geral um ligeiro crescimento para amostras sintetizadas. Todas as amostras apresentaram alta cristalinidade, com valor máximo de 83,9% para a amostra de razão 4:1.

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) ⁽¹⁶⁾ 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.

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

Com relação a Análise Termogravimétrica, 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 2 apresenta a curva TGA/DTA em função da temperatura característica do material calcinado obtido pelo método Pechini nas proporções 3:1 e 4:1.

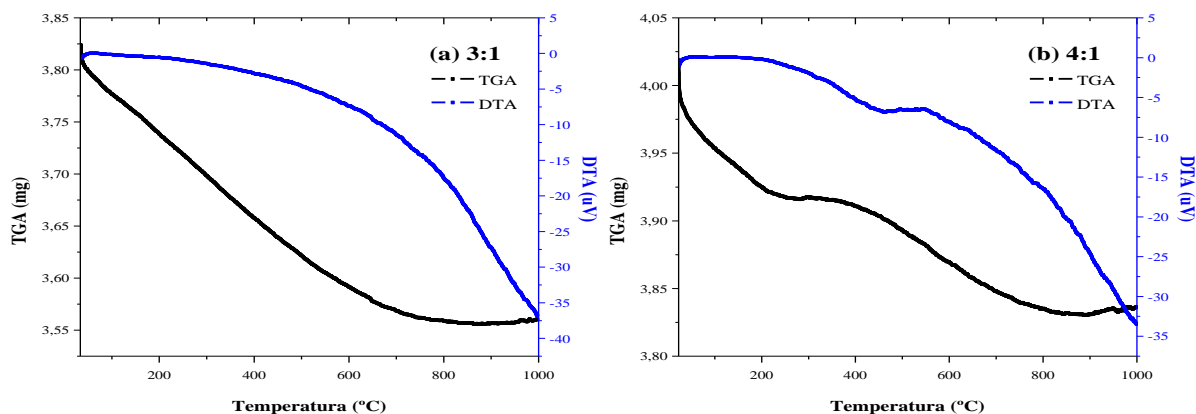


Figura 2 – Curvas de TGA/DTG em função da temperatura característica das nanopartículas de TiO_2 obtido pelo método Pechini nas proporções entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 3:1 e (b) 4:1.

Mediante a Figura 2 observa-se que as amostras de TiO_2 na proporção entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 que a partir das curva de TGA para o material calcinado indicou a ocorrência de uma perda em uma faixa de temperatura de 33 a 820°C enquanto que na amostra 4:1 houve dois eventos principais de perda de massa: o primeiro na faixa de temperatura de 23 a 270°C na amostra 4:1 atribuída à perda de água em decorrência do processo de síntese do material e de adsorção superficial (evaporação/dessorção) e, o segundo evento principal, na faixa de 270 a 900°C 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 TiO_2 nas proporções entre o ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 e 4:1 encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – 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.

TiO_2	3:1	4:1
Perdas de massas (%) – 1º Evento	7,07	2,24
Perdas de massas (%) – 2º Evento	–	4,49

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 3:1 foi a que teve maior perda de massa de 7,07%, enquanto a amostra 4:1 foi a que houve menor perda de massa total, de 6,73%, apesar desta amostra ser a de concentração elevada em relação as demais.

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. A amostra de TiO₂ nas proporção entre ácido cítrico e o cátion metálico de 3:1 exibiu 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.

Na Tabela 3, nós podemos conferir os resultados da média de densidade de TiO₂ obtido por triplicata por picnometria de gás hélio.

Tabela 3 – Densidade das amostras de TiO₂ sintetizadas pelo método Pechini.

Relação molar	3:1	4:1
Densidade média (g/cm³)	3.8199	3.7029

Todas as amostras apresentaram densidade abaixo da ficha cristalográfica da fase anatásio (ICDD 21-1272): Dm: 3,893, e da fase rutilo do TiO₂ de ficha cristalográfica (ICDD 21-1276): densidade medida (Dm): 4,230 e densidade calculada (Dx): 4,250.

Os espectros de emissão do TiO₂ obtido mediante a sua excitação a um comprimento de onda de 440 nm estão ilustrado na Figura 3. De forma geral, amostras de alta pureza como BaWO₄ puro, dióxido de titânio puro apresentam apresentam-se na forma de uma banda larga centrada e que o grau de desordem na estrutura do material está associado com a banda no espectro de fotoluminescência.

Por meio do espectro de emissão observa-se que todas as amostras apresentam bandas de emissão de máxima intensidade em 533, 534nm. Entre as bandas do espectro de emissão destaca-se a banda cuja maior intensidade deu-se na concentração de 3:1, em 533nm com intensidade máxima de 1,04x10⁵cps ao que a amostra 4:1 apresentou máxima intensidade de 6,90x10⁴cps.

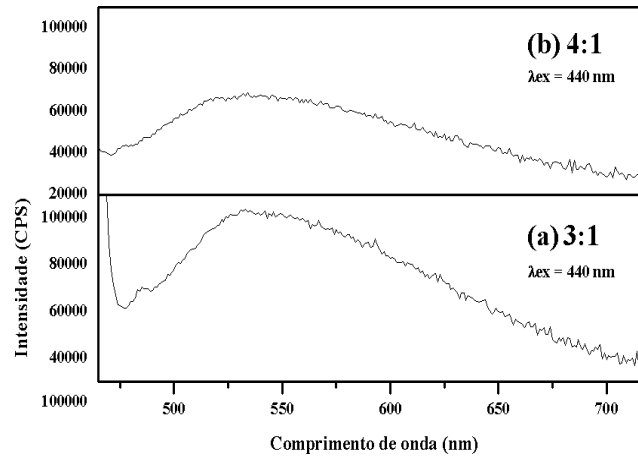


Figura 3 - Espectro de emissão das amostras de TiO_2 variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 3:1 e (b) 4:1 obtidas via método Pechini.

O espectro de excitação do dióxido de titânio foi obtido mantendo a emissão em torno de 538nm. Por meio da Figura 4 observa-se a presença de bandas fracas de intensidade máxima em 450 e 449nm.

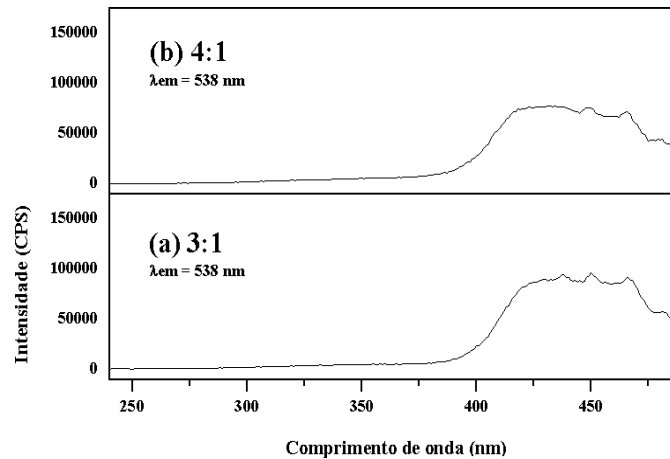


Figura 4 – Espectro de excitação das amostras de TiO_2 variando a razão entre ácido cítrico e o cátion metálico de (a) 3:1 e (b) 4:1 obtidas via método Pechini.

Sendo que a banda de maior intensidade deu-se em 450 nm, na concentração de 3:1. 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 eles têm energia muito baixa e são responsáveis pelas pequenas bandas observadas no espectro de excitação. A amostra 3:1 apresentou maior valor de intensidade máxima

no espectro de excitação de $9,60 \times 10^4$ cps em 450nm enquanto que a amostra 4:1 apresentou máxima intensidade de $7,61 \times 10^4$ cps em 449nm.

Avaliando à 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.

CONCLUSÕES

A obtenção de nanopartículas TiO_2 pelo método Pechini foi satisfatória. Para ambas as concentrações de ácido cítrico e o cátion metálico (3:1 e 4:1) obteve-se duas fases, anatásio e rutilo. Os ensaios de fotoluminescência indicaram que o aumento da razão do ácido cítrico/cátion metálico alterou a intensidade da luminescência, sendo observado uma redução na emissão. Isto indicou que o aumento na concentração não implica diretamente no aumento de intensidade luminescente, uma vez que a amostra 3:1 apresentou intensidade mais elevada no espectro de emissão que a amostra 4:1. Portanto fica evidenciado que a intensidade da luminescência está relacionado ao percentual da fase rutilo em relação a fase anatásio.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem a Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Capes e CNPq.

REFERÊNCIAS

- (1) LIN, H.-J., YANG, T.-S., HSI, C.-S., WANG, M.-C., LEE, K.-C. Optical and photocatalytic properties of Fe^{3+} -doped TiO_2 thin films prepared by a sol-gel spin coating. *Ceramics International*, v. 40, n.7, p. 10633–10640, 2014.
- (2) 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.

(3) 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.

(4) GUPTA, S. M., TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, v. 6, n.16, p.1639–1657, 2011.

(5) PASCOALI, S. Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC (tese de doutorado). Florianópolis: Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSC; 2007.

(6) 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.

(7) LEE, J. H., LEE, H., KANG, M. Remarkable photoconversion of carbon dioxide into methane using Bi-doped TiO₂ nanoparticles prepared by a conventional sol–gel method. *Materials Letters*, v. 178, n. 316-319, 2016.

(8) CHANG, H., JO, E.-H., JANG, H. D., KIM, T.-O. Synthesis of PEG-modified TiO₂–InVO₄ nanoparticles via combustion method and photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials Letters*, v. 92, p. 202–205, 2013.

(9) PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Us Patent 3.330.697, July 11, 1967.

(10) EJEHI, F., MARASHI, S. P. H., GHAANI, M. R., HAGSHENAS, 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.

(11) JEON, Y. IL, BHARAT, L. K., YU, J. S. Synthesis and luminescence properties of Eu³⁺/Dy³⁺ ions co-doped Ca₂La₈(GeO₄)₆O₂ phosphors for white-light applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, n. 263-268, 2015.

(12) 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.

- (13) J. S, REED. Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York, (1938).
- (14) 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.
- (15) 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*, v. 16, p. 468, 2013.
- (16) 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.

PROPORTION OF INFLUENCE PHASES ANATASE AND RUTILE TiO₂ IN THE PHOTOLUMINESCENCE 538 nm EMISSION WAVELENGTH

ABSTRACT

TiO₂ is one of the most studied materials in the technology area, especially in photoluminescent applications involving catalysts from the biosensor. Therefore, we propose to obtain the Pechini method TiO₂ molar ratio of citric acid/metal ions of 3:1 and 4:1 in order to investigate the influence of the proportion of anatase and rutile phases with the photoluminescence excitation wavelength of 538nm emission. The samples were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and excitation spectroscopy. The results indicate the presence of two phases, with a proportion of 78.99 and 83.58 and 21.01% of anatase and rutile 16.42%, density 3.82 and 3.70 g/cm³ and excitement in length wave emission 538nm with maximum intensity 91289.2 and 71880,7 cps for samples 3:1 and 4:1, respectively. Sample 3:1 with the highest percentage of rutile phase favored photoluminescence.

Keywords: TiO₂, Pechini method, photoluminescence.