

## BAND GAP ÓPTICO DE DÍÓXIDO DE TITÂNIO OBTIDO POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

VINICIUS GONÇALVES DEON<sup>1</sup>; RICARDO MARQUES E SILVA<sup>2</sup>; LUIZA RIBEIRO SANTANA<sup>2</sup>, NEFTALÍ LENIN VILARREAL CARREÑO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas – vinicius.deon@yahoo.com.br*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – ricardomarqueseng@globomail.com*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas – luzasantanari@gmail.com*

<sup>3</sup>*Universidade Federal de Pelotas – nlv.carreno@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

A aceleração do desenvolvimento industrial ao redor do mundo, apesar dos avanços e benefícios alcançados, também tem produzido diversos problemas ambientais. Para que estes possam ser solucionados ou minimizados, diversos métodos têm sido desenvolvidos e testados. Dentre estes métodos, a utilização de materiais semicondutores tem se mostrado um dos métodos mais promissores para a fotodegradação de moléculas orgânicas como pesticidas e corantes, já que estes podem agir como photocatalisadores em reações químicas induzidas pela luz (KUMAR; DEVI, 2011; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um dos semicondutores mais utilizados e estudados para aplicações photocatalíticas. Devido a isto, a caracterização de suas propriedades é de fundamental importância, sendo que a determinação do *band gap* ( $E_g$ ) é uma das mais importantes caracterizações para semicondutores. O  $E_g$  é definido como a diferença energética entre a banda de condução de menor energia e a banda de valência de maior energia. Conhecer o  $E_g$  de um semicondutor permite determinar qual a energia necessária, consequentemente comprimento de onda, a ser emitido pela fonte de radiação luminosa para que o mesmo tenha um elétron excitado da banda de valência para a banda de condução. Um dos métodos mais empregados para a determinação do  $E_g$  de materiais semicondutores é a espectroscopia UV-visível de reflectância difusa. Para o  $TiO_2$ , a energia de *band gap* é dependente da fase cristalina, sendo os valores típicos 3,2 eV para as fases anatase e brookita e 3,0 eV para a rutila, o que requer comprimentos de onda de excitação na região do ultravioleta (UV) (GUANG-LEI; HONG-BO; JIAN-DA, 2005; KUMAR; DEVI, 2011; LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

Diante do exposto, o objetivou-se com este trabalho determinar a energia de *band gap* de  $TiO_2$  sintetizado via rota de síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas (SHM) através da técnica de reflectância difusa.

### 2. METODOLOGIA

Para a síntese hidrotérmica assistida por radiação micro-ondas do  $TiO_2$ , utilizou-se como precursor o glicolato de titânio sintetizado conforme a metodologia descrita por WANG et al. (2011). A quantidade de 0,15g do precursor foi dispersa em 25ml de álcool etílico absoluto (Synth, A1084.01.BJ, Brasil) com auxílio de ultrassom de sonda (Unique, Desruptor, Brasil) por 15 min, sendo logo após adicionados 25ml de água destilada e submetido novamente a ultrassom por mais 5 minutos. A dispersão final foi então acondicionada em reator de PTFE selado e submetido a aquecimento por micro-ondas a 150 °C por 20 min em forno

micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil), seguido de resfriamento em temperatura ambiente (25 °C). O precipitado obtido foi lavado com álcool etílico absoluto 3 vezes e seco em estufa (DeLeo, A5SE, Brasil) à 50°C sem circulação de ar por 12 h. O pó resultante foi caracterizado utilizando espectroscopia de UV-vis (Agilent, Cari 100, EUA) de reflectância difusa, com *band gap* determinado conforme metodologia recomendada por LÓPEZ; GÓMEZ (2012), e difração de raios-X (Shimadzu, XRD-6000, Japão). Para fins de comparação, o TiO<sub>2</sub> comercial Evonik/Degussa P25 também foi submetido as mesmas caracterizações.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com base na Figura 1, pode-se observar a formação de TiO<sub>2</sub> via SHM. O resultado obtido é coerente com a ficha cristalográfica JCPDS 21-1272 e os resultados descritos por WANG et al. (2011) para a formação da fase anatase de TiO<sub>2</sub>. Tal fato é reforçado pela não presença do pico de difração característico para a fase rutila no ângulo 2θ de 27,50°. Conforme esperado, tal pico é perfeitamente visualizado para o TiO<sub>2</sub> P25 (Figura 1), visto que este é composto pelas fases anatase e rutila, sendo estes 80-75% e 20-25% respectivamente (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012).

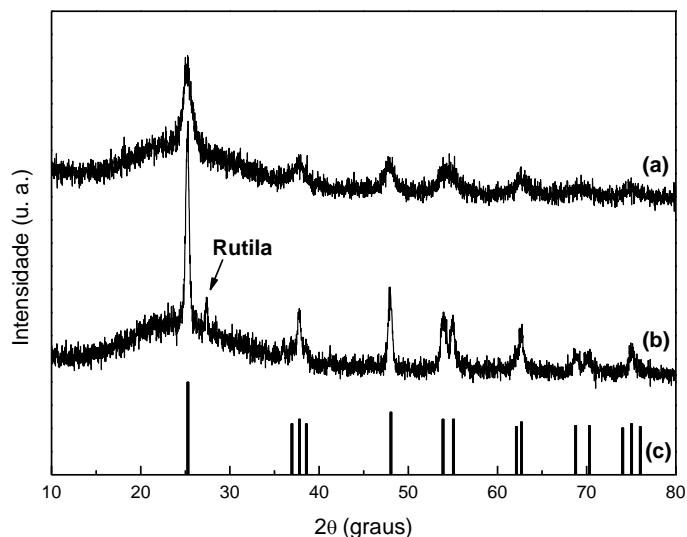


Figura 1. Difratogramas de raios-X: (a) TiO<sub>2</sub> obtido por SHM, (b) TiO<sub>2</sub> P25 e (c) ficha cristalográfica JCPDS 21-1272.

O TiO<sub>2</sub> obtido via SHM e o comercial P25 (Figura 2) apresentaram *band gap* de 3,23 e 3,09 eV, respectivamente. O resultado para o material sintetizado neste trabalho é consistente com o valor conhecido de 3,2 eV (comprimento de onda de 388 nm) para a fase anatase, como descrito em diversas revisões sobre TiO<sub>2</sub> (CHEN; MAO, 2007; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; GAYA; ABDULLAH, 2008; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; PELAEZ et al., 2012). Tal resultado também vai ao encontro daquele obtido por difração de raios-X (DRX) para a formação da fase anatase (Figura 2). Para o P25, o *band gap* obtido é comparável aos obtidos por NAGAVENI et al. (2004) e TREJO-TZAB; ALVARADO-GIL; QUINTANA (2011), os quais descreveram valores entre 3,1 e 3,15 eV para este material.

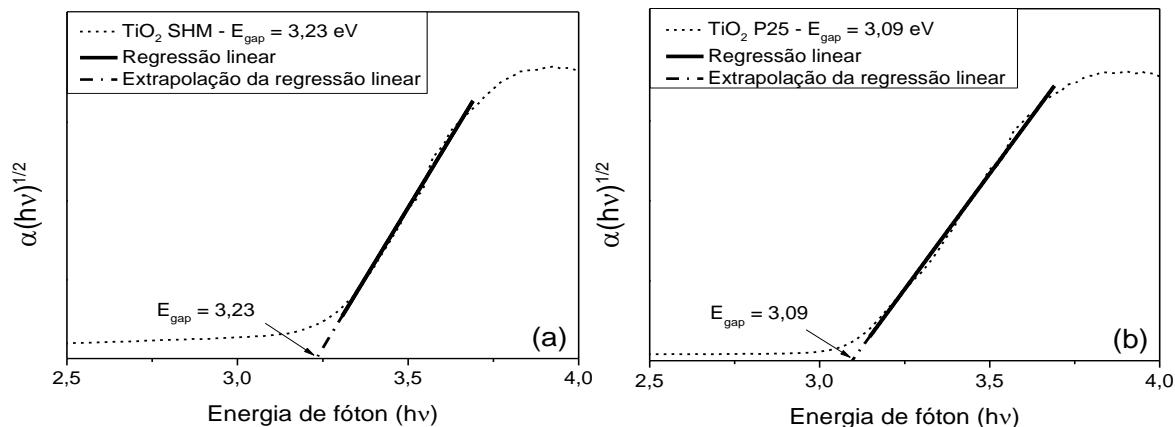


Figura 2. *Band gap* óptico para  $\text{TiO}_2$  obtido por SHM (a) e  $\text{TiO}_2$  P25 (b).

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos até o momento, pode-se concluir que o  $\text{TiO}_2$  obtido via SHM é constituído pela fase anatase, como pode ser observado pelos resultados de DRX e espectroscopia de UV-vis de reflectância difusa. Os *band gaps* obtidos para ambos os materiais são condizentes com os valores já descritos na literatura para as respectivas fases que compõem cada um. O resultado da energia de *band gap* para o  $\text{TiO}_2$  sintetizado indica que este material é ativado por radiação luminosa na região do ultravioleta (388 nm).

#### 5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela bolsa de estudos, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891–2959, 2007.
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, p. 515–582, 2008.
- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1–12, 2008.
- GUANG-LEI, T.; HONG-BO, H.; JIAN-DA, S. Effect of Microstructure of  $\text{TiO}_2$  Thin Films on Optical Band Gap Energy. **Chinese Physics Letters**, v. 22, p. 1787–1789, 2005.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 85–101, 2014.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 13211–13241, 2011.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

NAGAVENI, K. et al. Synthesis and structure of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with lower band gap showing high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900–2907, 2004.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

TREJO-TZAB, R.; ALVARADO-GIL, J. J.; QUINTANA, P. Photocatalytic activity of Degussa P25  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  obtained using Argon (Ar) and Nitrogen ( $\text{N}_2$ ) plasma. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1-4, p. 250–256, 2011.

WANG, H. et al. Rapid Microwave Synthesis of Porous  $\text{TiO}_2$  Spheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 10419–10425, 2011.