

## Síntese de semicondutores de diferentes composições e sua capacidade de absorção na região UV-A

Luana Góes Soares da Silva<sup>1</sup> & Annelise Kopp Alves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

Correspondência: Luana Góes Soares da Silva, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.

E-mail: lugoes.soares@gmail.com

Recebido: Março 06, 2023

Aceito: Abril 05, 2023

Publicado: Agosto 01, 2023

DOI: 10.14295/bjs.v2i8.346

URL: <https://doi.org/10.14295/bjs.v2i8.346>

### Resumo

Fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem a energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a redução de compostos ou espécies químicas (íons). A aplicação do TiO<sub>2</sub> em fotocatalise heterogênea, adquire relevância, devido à sua eficiência na decomposição de poluentes da água, do ar, bactérias, células cancerígenas e na degradação de compostos orgânicos tóxicos. Assim, este trabalho se propôs a sintetizar por *electrospinning* fibras de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub> dopadas com H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ou Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Estas amostras foram tratadas termicamente entre 650 °C e 800 °C. Caracterizadas quanto: a morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fases cristalinas por difração de raios X (DRX), e fotoatividade mediante ensaios de degradação de 125 mL de uma solução 20 ppm do corante alaranjado de metila. Os resultados apontam a amostra de TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (800 °C) mais efetiva na degradação do corante, possivelmente devido a existência de uma sincronicidade entre as propriedades químicas e físicas dos óxidos de titânio e tungstênio e a formação das vacâncias de O<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** fotocatalisadores, electrospinning, fotoatividade, vacâncias de O<sub>2</sub>, degradação.

## Synthesis of semiconductors of different compositions and their absorption capacity in the UV-A region

### Abstract

Photocatalysts are semiconductor solids that are characterized by converting the energy contained in photons (light) into electrochemical energy available in a chemical system, both for oxidation and for the reduction of chemical compounds or species (ions). The application of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis acquires relevance due to its efficiency in the decomposition of water and air pollutants, bacteria, cancer cells and in the degradation of toxic organic compounds. Thus, this work aimed to synthesize by electrospinning TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> fibers doped with H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. These samples were heat treated between 650 °C and 800 °C. Characterized as: scanning electron microscopy (SEM) morphology, X-ray diffraction (XRD) crystalline phases, and photoactivity by degradation tests of 125 mL of a 20 ppm solution of methyl orange dye. The results show that the TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (800 °C) sample is more effective in dye degradation, possibly due to the existence of a synchronicity between the chemical and physical properties of titanium and tungsten oxides and the formation of O<sub>2</sub> vacancies.

**Keywords:** photocatalysts, electrospinning, photoactivity, O<sub>2</sub> vacancy, degradation.

### 1. Introdução

O fotocatalisador mais comumente empregado em fotocatalise heterogênea é o TiO<sub>2</sub>. Além deste, são utilizados diversos outros semicondutores como o CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que podem atuar como fotocatalisadores em processos de oxidação e redução mediados pela luz devido à sua estrutura eletrônica (Silva, 2013).

Os fotocatalisadores são sólidos semicondutores que se caracterizam por converterem à energia contida em fótons (luz) em energia eletroquímica disponível em um sistema químico, tanto para oxidação, como para a

redução de compostos ou espécies químicas (íons). Diversas moléculas se mostraram capazes de promover a fotocatalise, entre elas o ZnO e o TiO<sub>2</sub> (Silva, 2013).

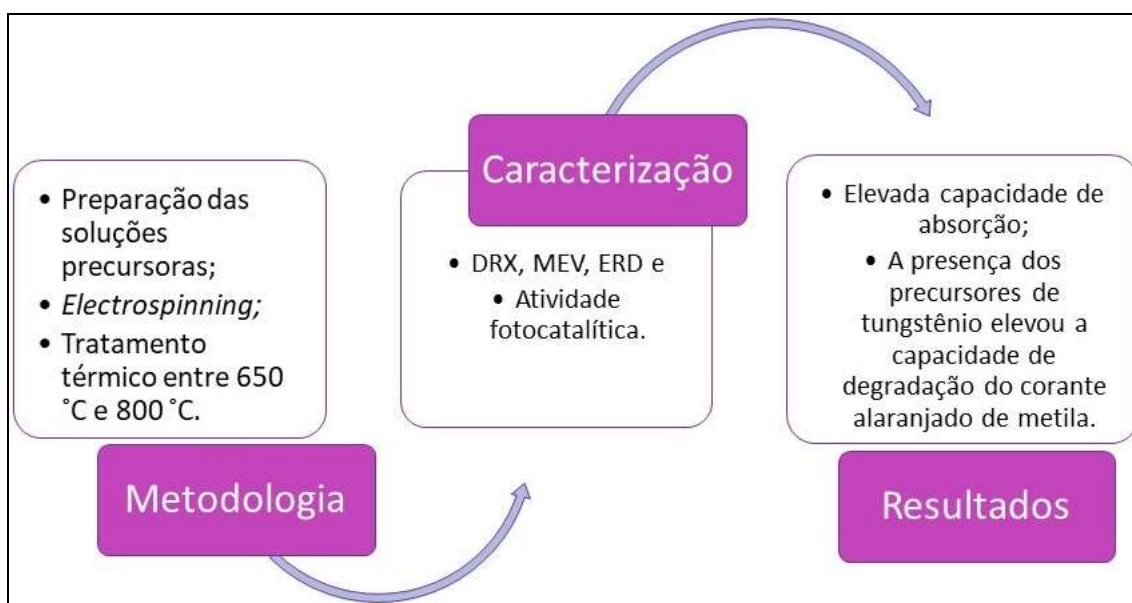
O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é o fotocatalisador mais aplicado em fotocatalise devido a sua atividade fotocatalítica, e tem sido testado com várias classes de substâncias poluentes, alcançando níveis bastante eficazes de degradação e que, podem ser ampliados até a completa mineralização da molécula em questão (Silva, 2018).

O TiO<sub>2</sub> apesar de reunir características importantes como: não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, possibilidade de imobilização sobre sólidos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH e possui um elevado valor de band gap (3,0-3,2 eV). Fato que surge como um fator limitante quando se deseja a sua ativação na região do UV-visível, onde apenas 3% do espectro solar pode ser empregado para ativá-lo (Silva, 2018).

E, é dentro deste contexto, que se insere a presente proposta, no qual sintetizamos por *electrospinning* fibras de TiO<sub>2</sub> e de TiO<sub>2</sub> dopadas com dois diferentes precursores de Tungstênio, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, para serem utilizadas como semicondutores em testes de fotodegradação de 125 mL em uma solução com concentração de 20 ppm do corante alaranjado de metila.

## 2. Material e Métodos

As etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho, estão descritas na Figura 1.



**Figura 1.** Etapas envolvidas para o desenvolvimento do presente trabalho. Fonte: Autoras, 2023.

### 2.1 Electrospinning

As fibras foram obtidas através do preparo de 3 soluções precursoras. A solução de TiO<sub>2</sub> foi obtida através da mistura de 2,5 mL de propóxido de titânio (TIP), com 2 mL de ácido acético glacial e 5 mL de uma solução alcoólica contendo 10% em massa de polivinilpirrolidona (PVP). A solução de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> foi preparada misturando os reagentes acima mencionados acrescidos com 1 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e 0,10 g de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (ácido túngstico), que foram mantidos sob agitação magnética por 15 min.

A solução de TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O foi obtida adicionando à solução inicial 1 mL de peróxido de hidrogênio e 0,10 g de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, que foram mantidos sob agitação magnética por 15 min. Em seguida, uma seringa de plástico foi carregada com 5 mL da solução precursora de TiO<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> ou de TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, que foi conectada a uma agulha de alimentação de aço inoxidável hipodérmica por uma fonte de alta tensão. A distância entre o tubo capilar e o coletor cilíndrico foi de 12 cm, a tensão foi de 13,5 kV com um fluxo de 1,8 mL/h<sup>-1</sup>. O coletor cilíndrico foi recoberto com uma folha de alumínio para coletar as fibras produzidas a cada 30 min por um período de 4 h. As soluções foram transferidas para seringa aleatoriamente.

### 2.3 Tratamento térmico

As fibras foram tratadas termicamente a 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C respectivamente, em forno elétrico tipo mufla (modelo SANCHIS A ) com patamar de 1 h e taxa de aquecimento de 1,4 °C/min<sup>-1</sup>.

### 2.4 Caracterização

A caracterização foi realizada em difratômetro de raios-X (Philips modelo X'Pert da panalytical.), com radiação CuK $\alpha$  e tensão de 40 kV, e 40 mA, equipado com o software X'PERT HighScore<sup>®</sup>, utilizado para identificar as fases formadas nas fibras. A morfoestrutura foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL, modelo JSM 6060) equipado com EDS (espectroscopia de energia dispersiva), usado para avaliar a morfologia das fibras e identificar a presença de átomos de Na, W, Ti e O respectivamente, nas amostras dependendo da composição das fibras.

Para análise de mensuração sobre a energia de *band gap* foi empregado espectrofotômetro de feixe duplo UV-vis- NIR (Cary modelo Agilent 5000), com uma esfera integradora no modo de reflexão difusa de luz. Os valores de energia da *band gap* foram obtidos através da correlação de Kubelka & Munk (Gonçalves; Peter, 2007). O desempenho fotocatalítico de todas as fibras foi analisado através da alteração na concentração do corante alaranjado de metila, sob irradiação UV-A. O desempenho das fibras como semicondutores nos testes de fotodegradação, foi realizado em reator fotocatalítico, de vidro *pyrex*, onde a radiação foi proporcionada por 12 lâmpadas negras UV-A, de 8 W cada (Sadokin, Mod. Flúor BLB T5).

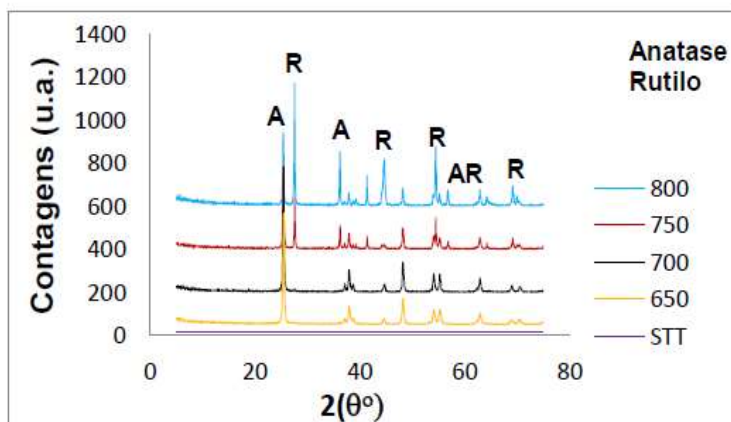
As lâmpadas foram dispostas em dois semicilindros, com superfície interna refletora. Os outros componentes do reator fotocatalítico foram compostos por um agitador magnético, sistema de aeração de ar comprimido e banho termostático. Para a execução dos ensaios fotocatalíticos, as fibras foram misturadas com 125 mL de uma solução com concentração de 20 ppm do corante alaranjado de metila (*m/v*). A mistura foi transferida para banho de ultrassom (Cole-Parmer, Mod. CP-750), por 15 min. Após esse tempo, a solução foi então transferida para o reator fotocatalítico, sob constante agitação, e temperatura controlada em 30 °C. Fez-se borbulhar ar no período de exposição à luz UV-A. Antes do início de cada ensaio, uma amostra com 4 mL desta solução, foi coletada e definida como amostra inicial. Durante o ensaio com sistema de luz UV-A ligado, foram retiradas com auxílio de uma seringa de plástico, alíquotas com 4 mL da solução, em intervalos de 15 min cada, onde em seguida, foram filtradas em filtros da marca PolyVENT, com poros de 0,2  $\mu$ m.

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta o resultado de difração de raios-X (DRX) das fibras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por *electrospinning*. Antes do tratamento térmico, as fibras apresentaram morfologia amorfa. Até a temperatura de 700 °C as fibras de TiO<sub>2</sub> apresentaram somente a presença da fase cristalina anatase (JCPDS 010782486), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 25,271^\circ$ . A partir de 750 °C além da presença da fase anatase, ocorreu a formação da fase rutilo (JCPDS 01-077-0442), com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 27,294^\circ$ , resultado da ocorrência de uma transição de fases do TiO<sub>2</sub>, previsto após o aumento da temperatura de tratamento térmico (Feltrin et al., 2013).

Rahimi et al. (2016) também observaram que a fase cristalina formada afeta significativamente as propriedades dos nanocristais, sendo um fator determinante no tamanho e na estabilidade das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Tobaldi et al. (2013) observaram que a cristalização e a transição entre as fases do titânio ocorriam com o aumento da temperatura de queima. O que resultou no desaparecimento da fase Brookita em todas as amostras, tratadas termicamente a partir de 600 °C. Permanecendo unicamente as fases cristalinas Anatase e Rutilo.

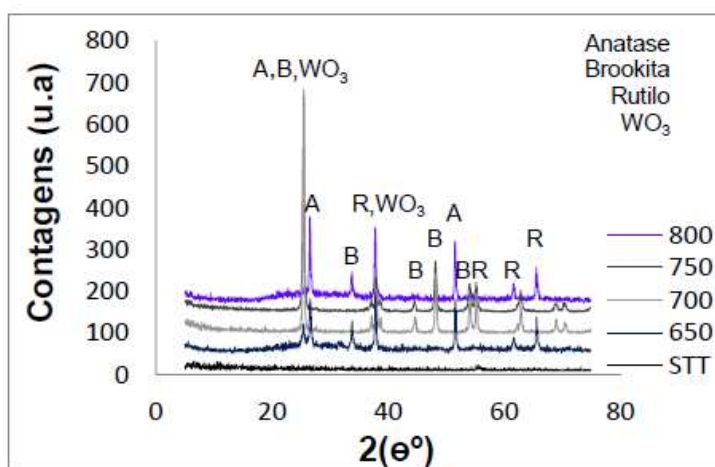


**Figura 2.** Difratoograma por raios-X das fibras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por *electrospinning*. Fonte: Autoras, 2023.

A Figura 3 mostra o resultado de difração de raios-X (DRX) das amostras contendo fibras de  $\text{TiO}_2$  com o precursor  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , sintetizadas por *electrospinning*. As fibras sem tratamento térmico (STT) se mostraram amorfas. Para as fibras tratadas até a temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , foram identificadas as fases Anatase (JCPDS 01-078-2486) e Brookita (JCPDS 01-075-1582) para o  $\text{TiO}_2$ , com picos característicos em  $2\Theta = 25,271^\circ$  e  $25,425^\circ$ , respectivamente.

Para o trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) foi detectada a fase Monoclínica (JCPDS 00-032-1393), nas temperaturas de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , com o primeiro pico característico em aproximadamente  $2\Theta = 23^\circ$ . As fibras tratadas a partir de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram para o  $\text{TiO}_2$ , além das fases Anatase e Brookita, também a fase Rutilo (JCPDS 01-077-0442), esta última, com o primeiro pico característico em  $2\Theta = 27,294^\circ$ .

Tobaldi et al. (2013) descrevem que a dopagem com Tungstênio favoreceu a formação de Rutilo e acelerou a ART. O que também ocorreu com as nossas amostras, pois nas fibras de  $\text{TiO}_2$  a fase Rutilo só foi formada a partir de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , e nas fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  a fase Rutilo apareceu a partir da temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

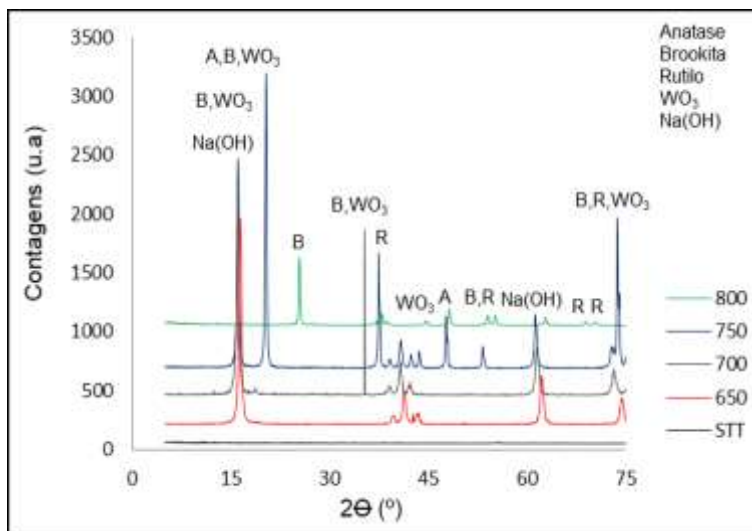


**Figura 3.** Difratoograma de raios-X das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  sintetizadas por *electrospinning*. Fonte: Autoras, 2023.

As fibras de  $\text{TiO}_2$  contendo tungstato de sódio dihidrato tratadas até a temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram a fase Monoclínica para o  $\text{WO}_3$  (JCPDS 00-032-1393), a fase Anatase (JCPDS 01-078-2486) e Brookita (JCPDS 01-075-1582) para o  $\text{TiO}_2$ . Para as fibras calcinadas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  foram identificadas as fases Anatase e Brookita para o  $\text{TiO}_2$  e tetragonal (JCPDS 00-002-0414) para o  $\text{WO}_3$ , com o primeiro pico em  $2\Theta = 37,604^\circ$ .

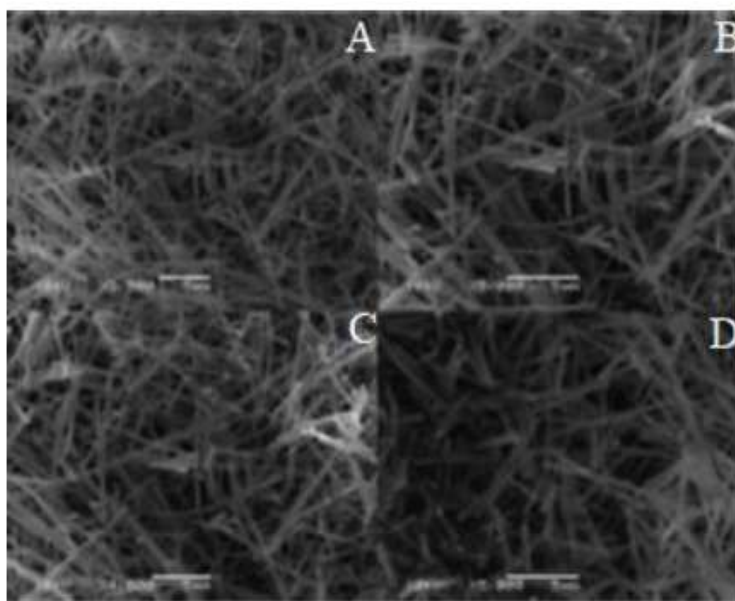
Para fibras calcinadas à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram as fases Anatase, Brookita e Rutilo (JCPDS 01-077-0442) para o  $\text{TiO}_2$  e predominância da fase Tetragonal para o  $\text{WO}_3$ . O grupo Na (OH) apresentou a fase Ortorrômbica (JCPDS

00-035-1009) identificado em todas as fibras tratadas entre 650 °C e 800 °C, com primeiro pico em aproximadamente  $2\theta = 16^\circ$ . As diferenças observadas na estrutura cristalina do  $\text{WO}_3$ , já eram esperadas, em razão da mistura de óxidos de Titânio e Tungstênio e da transição entre as fases Monoclínica e Tetragonal do  $\text{WO}_3$ , que ocorre com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Soares; Alves, 2018).



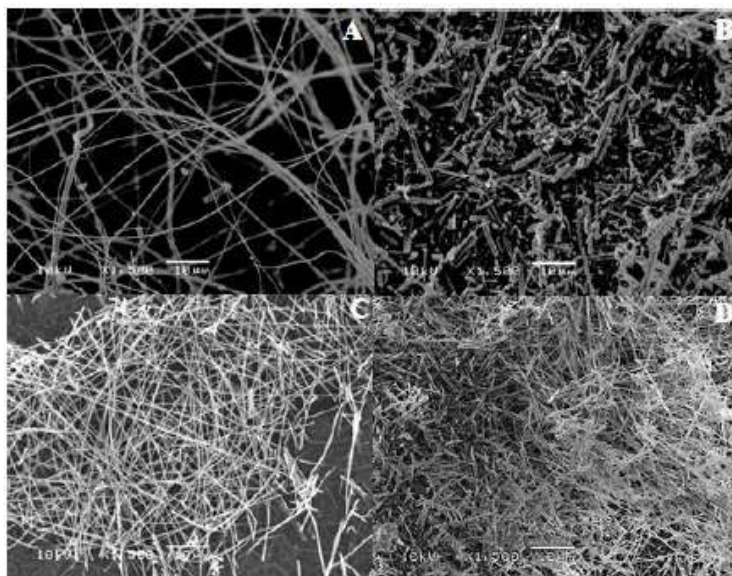
**Figura 4.** Difratoograma por raios-X das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sintetizadas por *electrospinning*. Fonte: Autoras, 2023.

As imagens sobre a morfoestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na (Figura 5), onde observa-se a superfície das fibras de  $\text{TiO}_2$ , tratadas termicamente entre 650 °C até 800 °C, respectivamente, conforme também apresentadas na (Figura 3) para dados de difratografia por raios-X. Nota-se que as fibras de  $\text{TiO}_2$  parecem ser compostas de um aglomerado de partículas primárias de  $0,35\mu\text{m}$  (Figura 5, A, B, C, e D), extremamente dispersas e sem uma orientação preferencial, independente da temperatura de tratamento térmico.



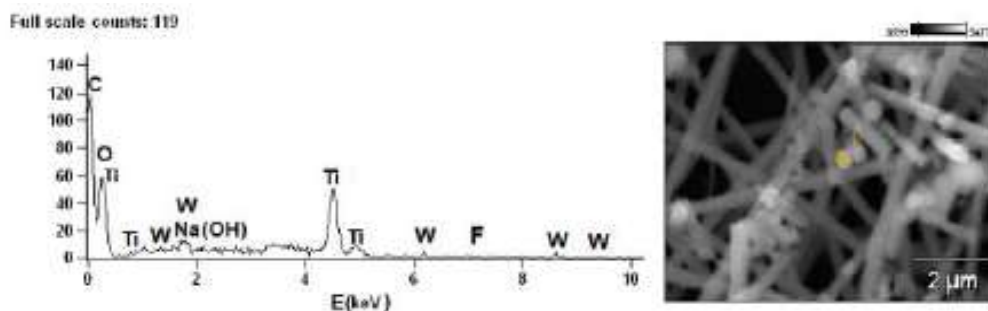
**Figura 5.** Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de  $\text{TiO}_2$ , tratadas termicamente: (A) 650 °C, (B) 700 °C, (C) 750 °C e (D) 800 °C. Nota: com diâmetros de  $0,33\mu\text{m}$ ,  $0,32\mu\text{m}$ ,  $0,31\mu\text{m}$  e  $0,28\mu\text{m}$ , respectivamente. Fonte: Autoras, 2023.

A morfoestrutura por MEV da área superficial das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente entre  $650\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, estão apresentadas na (Figura 6, A a D). Observa-se que as fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  tratadas termicamente a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram fibras no formato que lembram um aglomerado de agulhas. Para as fibras tratadas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a estrutura visual apresentou forma de bastonete. E por fim, as fibras tratadas termicamente a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram microestrutura similar, onde sugerimos ser constituídas de um aglomerado de partículas primárias, com forma alongada, contínua e que não estão dispostas na mesma direção. Essas diferenças na microestrutura das fibras ocorreram, provavelmente, devido a presença do precursor de Tungstênio ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) nas amostras avaliadas.



**Figura 6.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das morfoestruturas de fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , tratadas termicamente: (A)  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , (B)  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , (C)  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e (D)  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Nota:  $\mu\text{m}$  das estruturas. Fonte: Autoras, 2023.

Na Figura 7 está apresentado a imagem de MEV-EDS para as fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , tratadas a temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e com ampliação de  $2\text{ }\mu\text{m}$ . À espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva (EDS) indicou à existência de átomos de Na, W, Ti e O em todas as amostras desta composição, possivelmente proveniente do precursor de Tungstênio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).



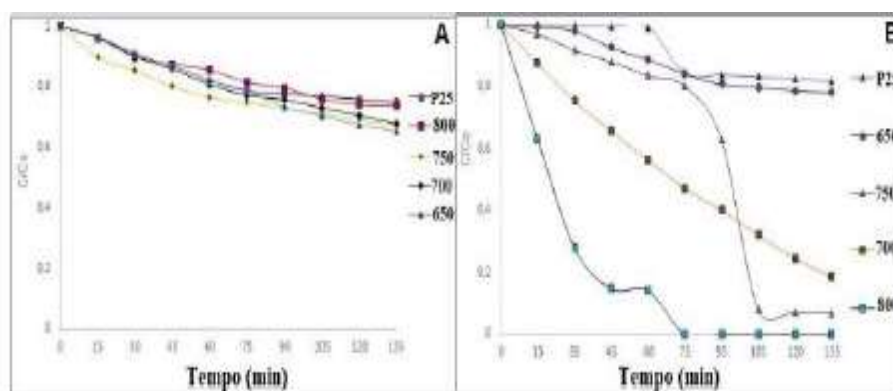
**Figura 7.** Imagens de MEV-EDS das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Fonte: Autoras, 2023.

As Figuras 8 e 9 apresentam a atividade fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  e de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na degradação do corante alaranjado de metila durante 135 min de exposição à luz UV-A ( $\lambda = 365\text{ nm}$ ). Todas as fibras apresentaram atividade fotocatalítica. O padrão  $\text{TiO}_2$  P25 degradou cerca de 20% do corante, e as fibras de  $\text{TiO}_2$  ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) apresentaram degradação com cerca de 35% para o corante alaranjado de metila. Para as fibras em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  foi possível quantificar a degradação de até 25%. E as fibras tratadas a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentaram

degradação de 23% e 20% respectivamente, para o corante verificado.

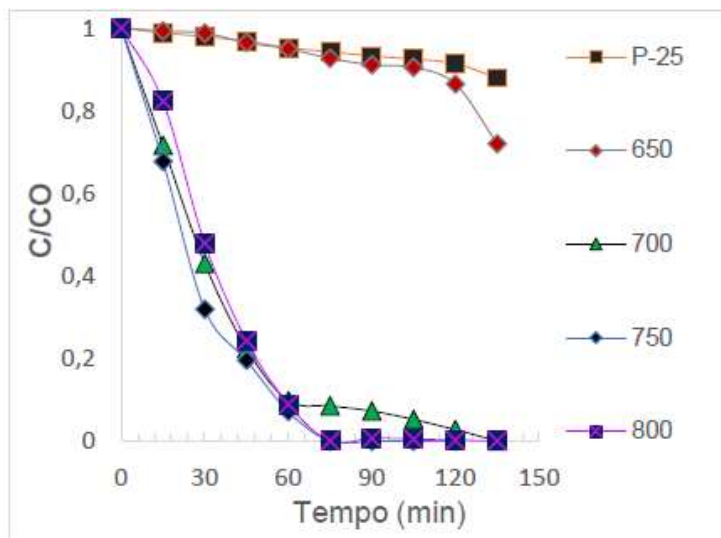
Os resultados obtidos por Tobaldi e pesquisadores mostraram que a queima a 600 °C claramente gerou pós com menor atividade fotocatalítica sob luz visível. O que também foi observado pela fotoatividade das nossas fibras de TiO<sub>2</sub>, principalmente as tratadas termicamente à 750 °C e 800 °C. Pois nestas temperaturas de queima, a “mineralização/descoloração” do corante diminuiu consideravelmente devido a formação da fase Rutilo, consequência da transformação entre as fases polimórficas do TiO<sub>2</sub>, que ocorre com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Observa-se que a dopagem das fibras de TiO<sub>2</sub> com Tungstênio aumentou consideravelmente a eficiência fotocatalítica de todas as fibras. Em especial para as fibras tratadas a 750 °C e 800 °C respectivamente, que foram capazes de degradar cerca de 100% do corante. Possivelmente esses resultados, sejam devido ao menor *band gap* (2,58-2,54 eV Tabela 1) apresentado pelas fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> em relação as fibras de TiO<sub>2</sub> (3,2-2,82 eV Tabela 1). A presença de Tungstênio inibiu a recombinação de cargas do par elétron/lacuna permitindo a transferência de cargas entre os dois semicondutores, aumentando assim, a eficiência do processo. Outra razão para o aumento da atividade fotocatalítica das fibras de TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, é atribuída ao surgimento da fase Brookita, que dentre as formas polimórficas do TiO<sub>2</sub> é a que possui menor gap (2,96 eV). Já Tobaldi et al. (2013) notaram que a atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno aumenta, com a presença concomitante de nanoestruturas de Anatase e Rutilo. Justificam esta observação, em razão do Rutilo, quando nanoestruturado, ser um fotocatalisador ativo quando exposto à luz visível, pois seu band-gap é ligeiramente deslocado para a região visível e, portanto, tem um maior absorção de luz visível em comparação com a fase anatase.



**Figura 8.** Atividade fotocatalítica das fibras na degradação do corante alaranjado de metila: (A) TiO<sub>2</sub> e (B) TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>. Fonte: Autores, 2023.

As amostras mais eficazes na degradação do corante alaranjado de metila foram as fibras contendo TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tratadas a 700 °C, 750 °C e 800 °C respectivamente (Figura 9). Estas amostras degradaram aproximadamente 100% do corante com 90 min de exposição à radiação UV-A. As razões para ocorrência de tal efetividade se devem, além do sinergismo existente entre as fases Anatase e Rutilo, a redução do *band gap* das amostras, também a presença do sódio associado ao aumento na temperatura de tratamento térmico, que aumentou o número de defeitos (vacâncias de O<sub>2</sub>) na rede cristalina do TiO<sub>2</sub>. As vacâncias de O<sub>2</sub> são defeitos pontuais que ocupam posições atômicas de rede, e estão fortemente ligadas à aplicação em fotocatalise (Barthi et al., 2016). Com a presença do sódio o TiO<sub>2</sub> adquiriu estabilidade da fase estrutural, responsável pelo aumento da condutividade para o íon Oxigênio. À elevação da temperatura de tratamento térmico possibilitou que as vacâncias de O<sub>2</sub> adquirissem a mobilidade necessária para passar para um estado desordenado na sub-rede aniônica (Soares, 2018).



**Figura 9.** Atividade fotocatalítica das fibras de  $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na degradação do corante alaranjado de metila. Fonte: Autoras, 2023.

Os valores de *band gap*, bem como o comprimento de onda de absorção de todas as fibras são apresentados na (Tabela 1). Estes valores são importantes pois, fazem a distinção entre óxidos semicondutores e isoladores, que é determinada com base na ocupação das bandas de energia. Ainda na Tabela 1, é possível verificar a redução gradual no *gap* das fibras, conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico. Em materiais semicondutores, como no caso das fibras sintetizadas neste trabalho, a energia de *band gap* ( $E_g$ ) é caracterizada por uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução completamente vazia.

É através da excitação térmica ou óptica dos elétrons que ocorre a formação do *gap* de energia na banda de valência, e os elétrons são promovidos para a banda de condução. Com o aumento da temperatura têm-se a redução de *band gap* das fibras além da geração de desordem na estrutura eletrônica das mesmas, o que favorece as suas propriedades fotocatalíticas (Soares, 2020). O padrão  $\text{TiO}_2$ -P25 e as fibras de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente até  $750^\circ\text{C}$  absorveram luz na região violeta. As amostras desta formulação tratadas a temperatura de  $800^\circ\text{C}$  e as fibras de  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  ( $650^\circ\text{C}$ ) absorveram luz na região de cor azul. As demais amostras absorveram luz na região de cor verde do espectro eletromagnético (Silva, 2018). Estes resultados reforçam a capacidade fotocatalítica de todas as fibras sintetizadas por *electrospinning*, pois durante os testes fotocatalíticos, realizados utilizando-se irradiação UV-A, as nossas fibras mostraram a capacidade de absorver luz na região do visível.



**Tabela 1.** *Band gap* das fibras sintetizadas por *electrospinning*.

<b>Amostras</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>	<b><math>\lambda</math> (nm) de absorção</b>
Padrão TiO <sub>2</sub> – P25	3,2	387
Fibras de TiO <sub>2</sub> -650 °C	3,24	382
Fibras de TiO <sub>2</sub> -700 °C	2,93	423
Fibras de TiO <sub>2</sub> -750 °C	2,85	435
Fibras de TiO <sub>2</sub> -800 °C	2,82	439
Fibras de TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> -650 °C	2,58	480
Fibras de TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> -700 °C	2,57	482
Fibras de TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> -750 °C	2,56	484
Fibras de TiO <sub>2</sub> /WO <sub>3</sub> -800 °C	2,54	488
Fibras de TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O-650 °C	2,52	492
Fibras de TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O-700 °C	2,50	496
Fibras de TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O-750 °C	2,49	497
Fibras de TiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O-800 °C	2,48	500

Fonte: Autoras, 2023.

#### 4. Conclusões

Concluí-se que, os resultados obtidos foram possíveis devido a sincronicidade existente entre as propriedades químicas e físicas do TiO<sub>2</sub> com o Tugstênio. As propriedades fotocatalíticas das fibras sintetizadas estão correlacionadas pela ocorrência de fenômenos semelhantes, como: radiação eletromagnética, imprescindível para ativar o material opticamente e fotocataliticamente; presença de um comprimento de onda específico, que excitará o material em questão no caso da fotocatalise, as mudanças que ocorrem no intervalo de *band gap* dos semicondutores e a geração de vacâncias de O<sub>2</sub>. À ocorrência simultânea destes fatores permitiu que as fibras de TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, tratadas em temperaturas a partir de 700 °C degradassem 100% o corante alaranjado de metila, em 90 min de exposição à radiação UV-A. Devido a sua maior capacidade de absorção de luz.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Campus do Centro; e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CNPq pela bolsa de doutorado da primeira autora.

#### 6. Contribuições dos autores

Os autores contribuíram igualmente para a realização do estudo.

#### 7. Conflitos de interesses

Não há conflitos de interesses.

#### 8. Aprovação ética

Não aplicável.

#### 9. Referências

- Bharti, B., Kumar, S., Lee, H. N., & Kumar, R. (2016). Formation of oxygen vacancies and  $Ti^{3+}$  state in  $TiO_2$  thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment. *Scientific Reports*, 6, 1-12. <https://doi.org/10.1038/srep32355>
- Feltrin, J., Sartor, M. N., Bernardin, A. M., Hotza, D., & Labrincha, J. A. (2013). Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates: Part I: Synthesis, structure and photoactivity. *Cerâmica*, 59(352), 620-632. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400020>
- Gonçalves, Í. G., & Petter, C. O. (2007). Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. *Revista Escola de Minas*, 60(3), 491-496. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672007000300009>
- Rahimi, N. R. A. Pax, E. G. Mac. (2016). Review of functional titanium oxides. I:  $TiO_2$  and its modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, 44, 86-105. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>
- Silva, L. G. S. (2013). Obtenção por electrospinning e caracterização de fibras nanoestruturadas de  $TiO_2$  e sua aplicação fotocatalítica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, L. G. (2018). Correlação entre as propriedades fotocromáticas e atividade fotocatalítica dos óxidos de titânio e tungstênio. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, L. G. S. (2020). In: Anais 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 1, 561-570.
- Silva, L. G. S. (2020). In: Anais 64º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 1, 571-581.
- Soares, L. G., Alves, A. (2018). Photocatalytic properties of  $TiO_2$  and  $TiO_2/WO_3$  films applied as semiconductors in heterogeneous photocatalysis. *Materials Letters*, 211(15), 339-342. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.023>
- Tobaldi, D. M., Pullar, R. C., Gualtieri, A. F., Seabra, M. P., Labrincha, J. A. (2013). Sol-gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped  $TiO_2$  nanopowders. *Chemical Engineering Journal*, 214, 364-375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.018>

### Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).