

Estudo da Capacidade de Degradação Fotocatalítica de Vidrados Cerâmicos

O. Ruiz^a, F. Sanmiguel^a, C. Gargori^b, F. Galindo^b, G. Monrós^b

^aTorreced S.A., Partida Torreta, s/n, 12110, L'Alcora, Castellón, Espanha

^bDepartamento de Química Inorgânica e Orgânica, Universidade Jaume I – UJI, Av. de Vicent Sos Baynat, s/n, 12071, Castellón, Espanha

Resumo: Entre os tratamentos de depuração de águas a fotocatalise é um processo no qual é produzida uma alteração fotoquímica de algum elemento ou composto químico como resultado da absorção de radiação por um catalisador fotossensível. No presente trabalho foi avaliada a possibilidade de empregar vidrados cerâmicos formados por fases cristalinas como uma alternativa ao uso de pós de anatásio nos processos fotocatalíticos de tratamento por depuração de efluentes líquidos. Para isto foram formuladas fritas contendo ZrO₂ e também uma protetiva contendo TiO₂ para comparação com pó de anatásio comercial. As fritas foram processadas de forma convencional para aplicação como suspensão e a protetiva foi aplicada por serigrafia usando alcóxido de Ti. A atividade fotocatalítica dos diferentes vidrados foi caracterizada empregando-se o corante monoazo laranja II, sendo empregada difração de raios X de baixo ângulo de incidência para identificação das fases catalíticas e espectroscopia UV-Vis-NIR para identificação da atividade fotocatalítica. Também foram utilizadas técnicas de MEV-EDS para analisar a superfície do material depositado e sua composição química, bem como rugosimetria convencional e interferometria para medir o grau de rugosidade da superfície das amostras. Como principal resultado mostrou-se a capacidade que alguns vidrados que devitrificam certas fases cristalinas têm em desenvolver atividade fotocatalítica para degradar o corante orgânico laranja II.

Palavras-chave: depuração de águas, fotocatalise, anatásio, vidrados de zircônio, monoazo laranja II.

1. Introdução

O objetivo de qualquer tratamento de depuração de águas é eliminar contaminantes presentes em um efluente, de modo que, uma vez tratado, cumpra as especificações legais em matéria de aterros¹. Os processos e tecnologias de que se dispõe atualmente para o tratamento de contaminantes em águas são muito diversos e podem ser divididos nos seguintes grupos gerais:

- Tratamentos naturais: baseiam-se no uso de reagentes naturais, como as técnicas de filtros verdes ou de superfície, não sendo muito utilizados pela sua baixa efetividade;
- Tratamentos primários: incluem os processos que têm como missão a separação por meios físicos das partículas em suspensão presentes na água a tratar; entre estes métodos encontram-se a decantação, homogeneização, filtração, coagulação-floculação, precipitação e neutralização;
- Tratamentos secundários: fundamentalmente consistem em processos biológicos empregados para degradar a matéria orgânica biodegradável; os tratamentos secundários agrupam-se em dois grandes grupos, os processos aeróbios e os anaeróbios, sendo relativamente baratos, mas pouco efetivos para contaminantes tóxicos (como para pesticidas);
- Tratamentos terciários: tradicionalmente os tratamentos terciários são considerados como processos de refino para remover os contaminantes que não puderam ser eliminados nas fases anteriores de tratamento; podem ser incluídos processos como adsorção, troca iônica, ultrafiltração, processos com membranas, eletrodialise, arrancamento, desinfecção, processos de oxidação convencionais e processos de oxidação avançada.

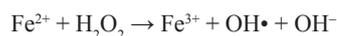
Na atualidade tende-se cada vez mais à utilização de tratamentos terciários, tanto para cumprir as normas sobre qualidade da água (cada vez mais exigentes) como para alcançar uma reciclagem mais

efetiva. Entre os tratamentos terciários, os de oxidação avançada constituem uma das técnicas mais avançadas no tratamento de águas contaminadas com produtos orgânicos. A vantagem desta técnica em relação às outras está na possibilidade de eliminar produtos orgânicos como pesticidas, corantes orgânicos e biocidas, que não são tratáveis mediante outras técnicas convencionais devido sua elevada estabilidade química e sua baixa degradação²⁻⁵.

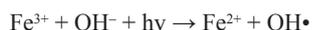
Os processos de oxidação avançada são processos de tratamento terciários baseados na geração de espécies fortemente oxidantes. Entre estes processos, os que produzem radicais hidroxila (OH•) são os que têm mais êxito, pois esta espécie é fortemente oxidante (potencial de oxidação de 2,8 eV). Estes radicais, por serem agentes oxidantes muito enérgicos, podem decompor compostos orgânicos e convertê-los em inócuos. Para gerar estes radicais parte-se de processos fotocatalíticos.

A fotocatalise é um processo catalítico segundo o qual se produz uma alteração fotoquímica de alguma espécie química como resultado da absorção de radiação por outra espécie fotossensível (catalisador). Em função do catalisador diferenciam-se dois tipos de fotocatalise:

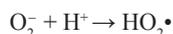
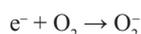
- Fotocatalise homogênea: Neste caso o catalisador (normalmente ferro) está dissolvido na água que contém os contaminantes a serem tratados, de modo que todos os elementos que intervêm no processo encontram-se na mesma fase. O processo fotocatalítico homogêneo mais conhecido é o foto-Fenton, baseado na utilização do reativo de Fenton (descrito por HJH Fenton no final do século XIX)⁶. O reagente ou método de Fenton é uma mistura de sais de ferro (II) e peróxido de hidrogênio que produz o radical hidroxila como espécie ativa segundo a seguinte reação:



O processo foto-Fenton utiliza-se da luz solar ou UV, o que permite obter radicais OH• adicionais e regenerar o íon Fe²⁺ que atua como catalisador homogêneo, de acordo com a reação:



- **Fotocatálise heterogênea:** Na fotocatalise heterogênea emprega-se um sólido semiconductor (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, CdS, ZnS, etc.) que forma uma dispersão sob irradiação para estimular uma reação na interface sólido-líquido ou sólido-gás. O mecanismo de fotorreação começa quando o semiconductor é irradiado com fótons cuja energia é igual ou maior à separação energética existente entre a banda de valência e a de condução (E_g). Nesta situação, ocorre uma absorção destes fótons e a criação no seio do catalisador de pares elétron-vazio (ou elétron-buraco, conforme autor), os quais se dissociam em fotoelétrons livres na banda de condução e em fóton-vazios na banda de valência. Simultaneamente, ocorre adsorção dos contaminantes e o fóton-vazio gera um radical hidroxila (OH•) que oxidará o contaminante adsorvido. O fluxo líquido de elétrons é nulo e o catalisador permanece inalterado, como mostra o diagrama da Figura 1.



Do ponto de vista espectroscópico, as espécies semiconductoras caracterizam-se por apresentar uma única banda larga de absorção na zona entre o violeta e o azul, associada à transferência de carga da banda de valência à de condução. A frequência limiar ν , a partir da qual é efetiva a absorção, determina a energia de separação de banda E_g, sendo E_g = hν, onde h é a constante de Planck (6,62 × 10⁻³⁴ Js). Os valores de E_g para a maioria dos semicondutores implicam no uso de luz na região do ultravioleta durante os processos de depuração fotocatalítica.

Os processos de degradação fotocatalítica eficazes deveriam a mineralização completa dos substratos degradados; entretanto, muitas vezes o processo encerra com a formação de compostos intermediários se estes não apresentam toxicidade ou se não há riscos de exposição aos mesmos.

Em geral a degradação fotocatalítica segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood⁷⁻⁹. Nos processos de catálise heterogênea o modelo de Langmuir-Hinshelwood considera a reação entre duas espécies adsorvidas sobre o catalisador (adsorvatos). O fundamento deste modelo é uma reação monomolecular que pode ser representada pelo seguinte equilíbrio:

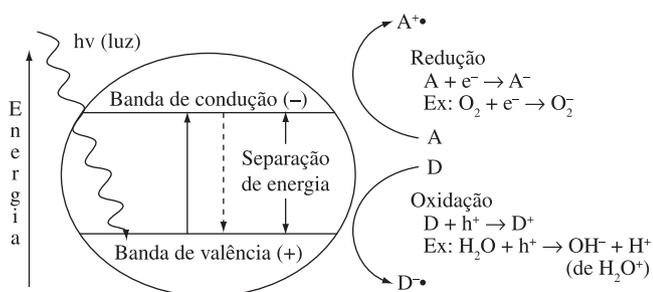
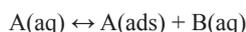


Figura 1. Diagrama de um processo de fotocatalise heterogênea.

A etapa limitante ou determinante do mecanismo é a etapa de decomposição na superfície do catalisador, de modo que a velocidade de reação considerada de pseudo primeira ordem é o produto da constante cinética associada à decomposição pela concentração de adsorvato Θ_A dada pela equação de adsorção de Langmuir (Equação 1):

$$\Theta_A = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (1)$$

Definitivamente, a velocidade de eliminação ou degradação do substrato r é dada pela Equação 2:

$$r = \frac{dc}{dt} = k \left[\frac{Kc}{1 + Kc} \right] \quad (2)$$

Onde k é a constante de velocidade, dependente da intensidade luminosa, K é a constante de adsorção, e c é a concentração do substrato que se pretende degradar.

A uma baixa adsorção e também uma baixa concentração (Kc << 1), e a Equação (2) resulta ser uma cinética de pseudo primeira ordem (Equação 3):

$$r = kKc \quad (3)$$

Separando-se as variáveis (Equação 4):

$$\frac{dc}{dt} = kKc \Rightarrow \frac{dc}{c} = kKdt \quad (4)$$

E integrando-se nas condições iniciais t = 0, c = c₀ em um tempo t, obtém-se a equação integrada (Equação 5):

$$\ln \frac{c}{c_0} = kKt \quad (5)$$

Ao se definir o período de meia vida ou vida média t_{1/2} ao tempo necessário para reduzir, nestas condições, a concentração do substrato a sua metade, obtém-se a Equação 6:

$$\ln \frac{c_0}{c_0/2} = kKt_{1/2} \quad (6)$$

Resultando na Equação 7:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{kK} \quad (7)$$

Se, ao contrário, a adsorção e/ou a concentração é alta (Kc >> 1), a Equação (2) reduz-se a uma cinética de ordem zero e, portanto, a adsorção domina o processo (Equação 8):

$$r = k \quad (8)$$

Neste sentido, pode-se afirmar que a velocidade de reação apresenta uma dependência com a concentração segundo a Figura 2, onde se observa uma cinética de pseudo primeira ordem a baixas concentrações e uma cinética de ordem zero a altas concentrações.

2. Objetivo

Anatásio é o semiconductor utilizado como agente fotocatalítico heterogêneo na depuração de aterros, existindo no mercado uma ampla variedade de pós fotocatalíticos com base no anatásio. O processo de fotodegradação baseia-se na formação de uma suspensão de anatásio nas águas submetidas a tratamento. Depois de um tempo de residência retira-se o fotocatalisador por decantação e filtra-se a

água, o que obriga a se trabalhar em regime operacional descontínuo, gerando-se altos custos de processo.

No presente trabalho pretende-se avaliar a possibilidade de empregar diferentes tipos de vidrados cerâmicos formados por diferentes fases cristalinas como alternativa ao uso de pós de anatásio nos processos fotocatalíticos de tratamento por depuração. Para isto empregou-se o indicador laranja II como traçador no estudo do processo de fotodegradação catalítica.

3. Experimental

3.1. Materiais

Como material de referência para se comparar o comportamento fotocatalítico dos diferentes vidrados foi utilizado anatásio comercial P25 fornecido pela Degussa. Com respeito aos vidrados, foram abordadas três vias para obtenção das diferentes fases cristalinas. Por um lado foram desenvolvidos vidrados contendo diferentes fritas que devitrificam as fases desejadas. Para isto foram preparadas suspensões que foram aplicadas sobre suportes previamente engobados. Posteriormente foram queimados em um ciclo de queima padrão para revestimentos.

Para estudar a influência do percentual de fase zircônia devitrificada sobre a atividade fotocatalítica, foram preparadas misturas em diferentes proporções de uma frita transparente padrão e uma frita com um teor de 12,5% em ZrO_2 . As misturas de fritas foram moídas conjuntamente e foram obtidas diferentes suspensões empregando-se os aditivos habituais na fabricação de suspensões cerâmicas. Em seguida foram aplicadas sobre um suporte ao qual previamente foi aplicado um engobe padrão de revestimento, e o conjunto foi submetido à queima em um ciclo padrão para revestimento.

Finalmente, uma terceira via consistiu no desenvolvimento de camadas de “protetiva” com diferente conteúdo de TiO_2 sobre um suporte vidrado já queimado. Para isto foram preparadas diferentes composições serigráficas compostas por uma mistura de um alcóxido de titânio com aditivos necessários para sua correta aplicação. Uma vez aplicada a serigrafia, foi submetida a um ciclo de queima a uma temperatura máxima de 790 °C.

3.2. Técnicas e caracterização

A atividade fotocatalítica dos diferentes vidrados foi caracterizada empregando-se o corante *monoazo* laranja II. A concentração da dissolução empregada foi de $0,6 \times 10^{-4}$ M tamponado a pH 7,4 (3,31 g de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ e 33,77 g de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ em balões volumétricos de 1 L). A partir do espectro de dissolução do laranja II estabeleceu-se como medida de comprimento de onda para acompanhamento colorimétrico o valor de 485 nm.

A irradiação foi realizada com lâmpada de mercúrio de média pressão de 125 W de potência. O espectro de emissão apresenta três linhas características a 254, 313 e 365 nm. Foi realizada a caracterização fotocatalítica tanto do anatásio comercial em pó quanto dos diferentes vidrados obtidos. Em todos os casos foi preparada uma dissolução de 1 L de laranja II segundo as concentrações descritas anteriormente. Esta dissolução foi introduzida em um recipiente que continha a lâmpada de mercúrio segundo mostra-se na Figura 3.

No caso do anatásio em pó, o procedimento de medida da atividade fotocatalítica consistiu em estudar a degradação de 1 L de dissolução de laranja II que contém uma suspensão de 0,5 g de anatásio medindo-se a variação da banda a 485 nm a cada intervalo de tempo. A caracterização dos vidrados foi realizada introduzindo-se no reator seis peças de dimensões 14×4 cm junto com a dissolução de laranja II. Similarmente ao anatásio, a cada intervalo de tempo tomava-se uma alíquota e se media a variação da banda a 485 nm. Finalmente, em todos os casos foi realizada uma representação do

tempo frente à absorbância a 485 nm. A partir do gráfico é possível observar a evolução da degradação do laranja II assim como o tempo de meia vida obtido em cada caso.

Dado que todo processo fotocatalítico tem associado o fenômeno de fotólise (degradação não catalisada), foi avaliado também um ensaio em branco sem a presença de pó fotocatalisador nem baldosas cerâmicas com a finalidade de determinar o tempo a partir do qual a degradação corresponde a um fenômeno de fotólise e não existe fotocatalise.

Além do estudo e caracterização fotocatalítica, foram empregadas outras técnicas de caracterização dos materiais. Dado que a fotoatividade é um fenômeno superficial, a caracterização das superfícies vidradas foi realizada por difração de raios X de baixo ângulo de incidência. O emprego desta técnica específica de difração justifica-se pela limitação do difratômetro convencional para estudos filmes finos, pois a penetração dos raios X na amostra é muito maior que a espessura da camada, sendo detectados cristais adjacentes que não intervêm no processo fotocatalítico.

Se a superfície da amostra é exposta a um baixo ângulo (tipicamente $\leq 2^\circ \theta$), o comprimento efetivo do feixe ao atravessar a superfície aumenta uma ordem de grandeza. No dispositivo de incidência superficial a focalização do raio X convencional de Bragg-Brentano é convertida em um feixe paralelo desacoplado com a montagem de um acessório com fenda Soller, no qual as lâminas encontram-se perpendiculares ao plano de difração¹⁰. Neste

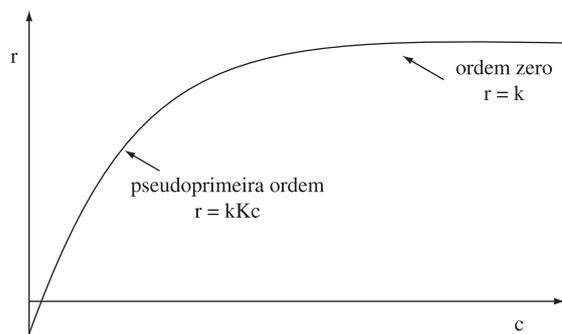


Figura 2. Evolução da cinética segundo o mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

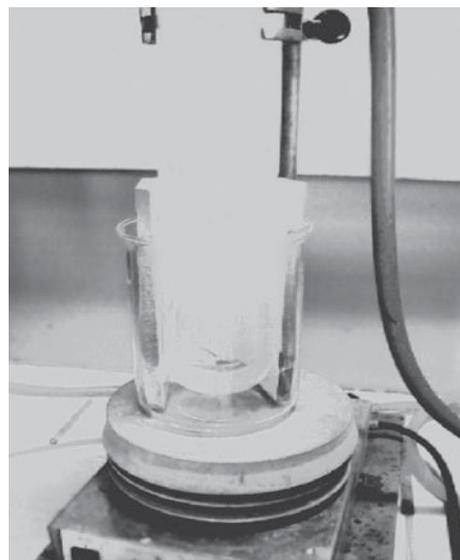


Figura 3. Célula de degradação fotocatalítica.

estudo foi utilizado um difratômetro Siemens D5000 empregando-se fenda de baixa divergência ($0,1^\circ$), uma fenda Soller para limitar a divergência axial no lado do tubo, e rendas longas no lado do detector (divergências de $0,2^\circ$ ou $0,4^\circ \theta$).

A espectroscopia UV-Vis-NIR das superfícies vidradas foi realizada em um espectrofotômetro Lambda 2000 da Perkin Elmer pelo método de refletância difusa. Os espectros de materiais semicondutores como os estudados apresentam uma banda de transferência de carga no intervalo de frequências de UV-Vis que se desloca a comprimentos de onda mais baixos (energias mais altas) quando o tamanho de partícula do material é nanométrico. A energia de separação de banda do semicondutor, necessária para que haja condutividade no mesmo, é medida a partir do limiar de frequência de absorção no espectro.

Os estudos de MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura e análise por dispersão de energias de raios X acoplada) foram utilizados para analisar a superfície do material depositado e sua composição química. O brilho dos diferentes vidrados foi medido com um medidor de brilho modelo 268 da Minolta usando-se o método convencional de comparação fotométrica de um vidro padrão a diferentes ângulos de incidência.

Com a finalidade de medir o grau de rugosidade da superfície foi utilizado o método convencional do sensor mecânico com um rugosímetro SM3 da Kosaka Laboratory, que proporciona a média dos desvios em relação à linha base R_a (rugosidade média) ao longo de um percurso de 5-10 cm do sensor pela superfície. Pelo método da interferometria diferencial foi analisada a rugosidade micrométrica mediante medidas óticas de reflexão de um mesmo feixe sobre a superfície ensaiada e uma superfície padrão; a diferença entre ambas as reflexões é proporcional à topografia local da zona de incisão (da ordem de $0,1 \times 0,1$ mm).

4. Resultados

4.1. Caracterização fotocatalítica do anatásio comercial e do vidro base

Previamente ao início do estudo fotocatalítico dos diferentes vidrados, foi caracterizada a atividade fotocatalítica do anatásio e do vidro base transparente, assim como o valor de degradação fotocatalítica do branco, quer dizer, o tempo de degradação quando se introduz no reator somente o corante laranja II sem anatásio nem amostra cerâmica.

Na Figura 4 mostram-se os gráficos de evolução de atividade fotocatalítica tanto do branco como do anatásio comercial e do vidro base transparente. A partir destes gráficos e seguindo-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood, foi obtido um tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 42,6 minutos para o anatásio, 130 minutos para o vidro base transparente e 150 minutos para o branco. Com relação à energia de separação de banda obtida a partir do espectro de UV-Vis, o anatásio apresentou um E_g de 3,23 eV.

4.2. Efeito da fase devitrificada sobre a capacidade fotoquímica

Tal como comentado no item 3.1, foi estudada a capacidade fotocatalítica dos vidrados que devitrificam diferentes tipos de fases cristalinas. Todos os vidrados foram caracterizados por difração de raios X rasantes com a finalidade de determinar as fases cristalinas devitrificadas em cada caso, indicando na Tabela 1 as fases detectadas.

Do estudo de degradação fotocatalítica, somente foi detectada capacidade de degradação do laranja II nos vidrados 5, 6 e 7, que devitrificam anortita, zirconita e cassiterita, respectivamente. Na Figura 5 são mostrados os gráficos de fotocatalise destas três fases cristalinas com atividade fotocatalítica, assim como o correspondente ao anatásio comercial.

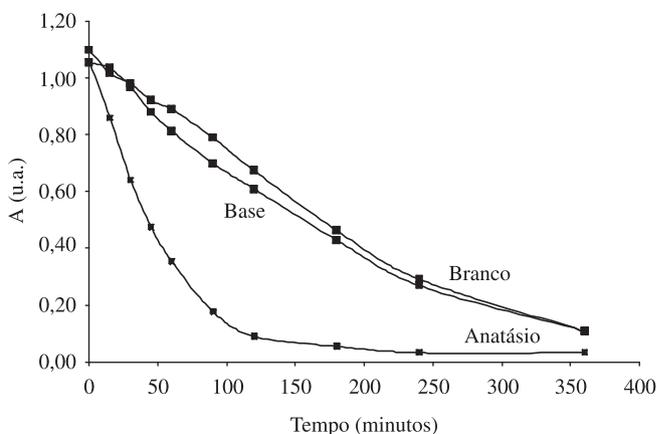


Figura 4. Evolução da atividade fotocatalítica do branco, vidro base e anatásio comercial com o tempo.

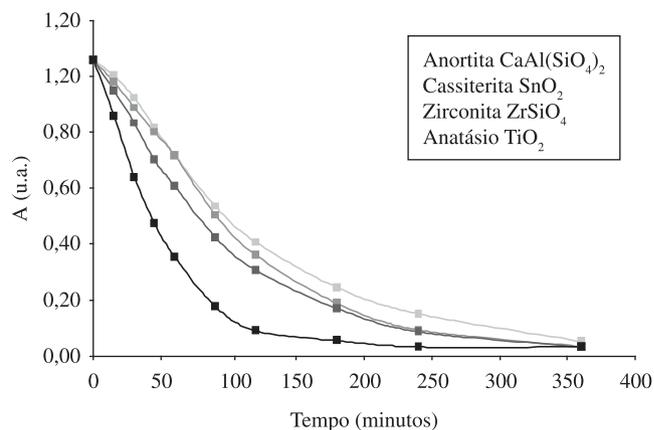


Figura 5. Evolução da atividade fotocatalítica do anatásio comercial e dos vidrados nos quais devitrifica anortita, cassiterita e zirconita.

Tabela 1. Fases cristalinas devitrificadas.

Vidrado	Fase devitrificada	Fórmula química
1	Titanita	$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
2	Celsiana	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
3	Diopsídio	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
4	Diopsídio + anortita	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
5	Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
6	Zirconita	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
7	Cassiterita	SnO_2
8	Gahnita	$\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
9	Espodumênio	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
10	Scheelita	$\text{CaO} \cdot \text{WO}_3$

Os melhores resultados são observados para a amostra que devitrifica zirconita, pois melhora em 33% a atividade fotocatalítica do vidro base. Os vidrados que devitrificam anortita e cassiterita apresentam resultados inferiores, da ordem de 12%. O restante da amostras devitrificadas apresentam cinéticas similares ou com pior atividade que o vidro base. Convém ressaltar a fase cristalina titanita, pois, mesmo adicionando-se ao vidro base anatásio, a fase cristalina desenvolvida não foi esta nem tampouco seu alótropo rutilo, mas apenas titanita (silicato de titânio e cálcio) de baixa capacidade fotocatalítica, apesar de ser uma estrutura com base no titânio. Este resultado evidencia a importância da fase semicondutora nas propriedades fotocatalíticas dos vidrados.

Na Figura 6 são mostrados os espectros UV-Vis das fases que mostram atividade fotocatalítica e o vidro que devitrifica titanita. A partir destes espectros calculou-se a energia de separação de banda de cada fase cristalina (Tabela 2). Os cálculos de E_g parecem indicar que os valores superiores a 3,7 eV com limiares de absorção da ordem de 300 nm não apresentam atividade fotocatalítica nas condições experimentais de trabalho.

4.3. Efeito da fração da fase zirconita na capacidade de degradação fotocatalítica

Dado que a fase zirconita é a que apresenta os melhores resultados de degradação fotocatalítica, decidiu-se estudar a influência do percentual da fase zirconita devitrificada sobre a capacidade de degradação fotocatalítica do laranja II.

Para o estudo da atividade fotocatalítica partiu-se de uma frita com um teor de 12,5% de ZrO_2 . A partir de misturas desta frita com outra transparente, que não causa cristalizações, foram obtidos vidrados com diferentes percentuais de zircônio, desde 2,5 até 12,5%, expresso em ZrO_2 . Cada uma das misturas foi aplicada seguindo as técnicas habituais para obtenção de vidrados de monoqueima porosa. Posteriormente foram submetidos à queima em um ciclo

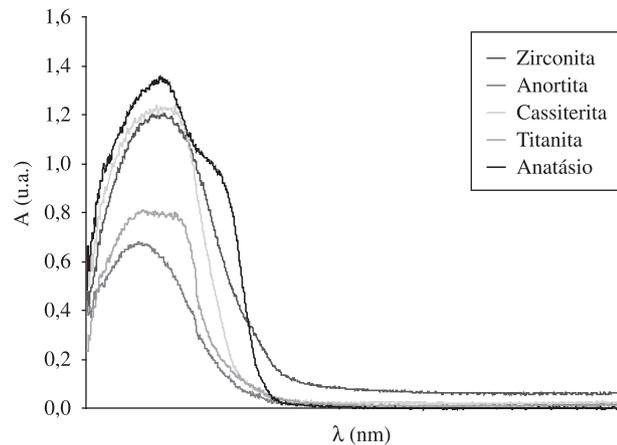


Figura 6. Espectro UV-Vis do anatásio comercial e dos vidrados com as fases cristalinas zirconita, anortita, cassiterita e titanita.

Tabela 2. Dados cinéticos das amostras devitrificadas.

Fase	E_g (eV)	$t_{1/2}$ (minutos)
Anatásio	3,23	42,6
Anortita	3,60	120,4
Cassiterita	3,50	112,0
Zirconita	3,65	87,3
Titanita	3,81	148,0

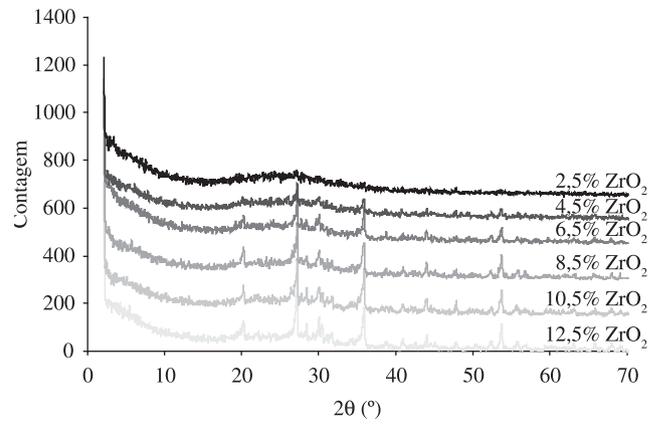


Figura 7. Difração de raios X rasantes dos vidrados que devitrificam $ZrO_2 \cdot SiO_2$ a partir de diferentes teores de ZrO_2 antes da queima.

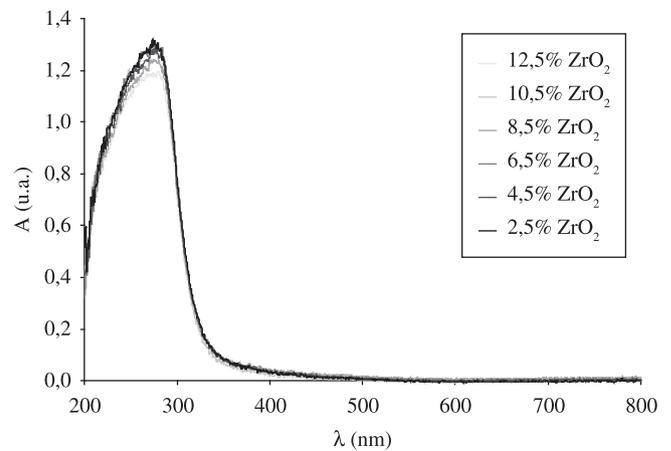


Figura 8. Espectros UV-Vis dos vidrados que devitrificam $ZrO_2 \cdot SiO_2$ a partir de diferentes teores de ZrO_2 antes da queima.

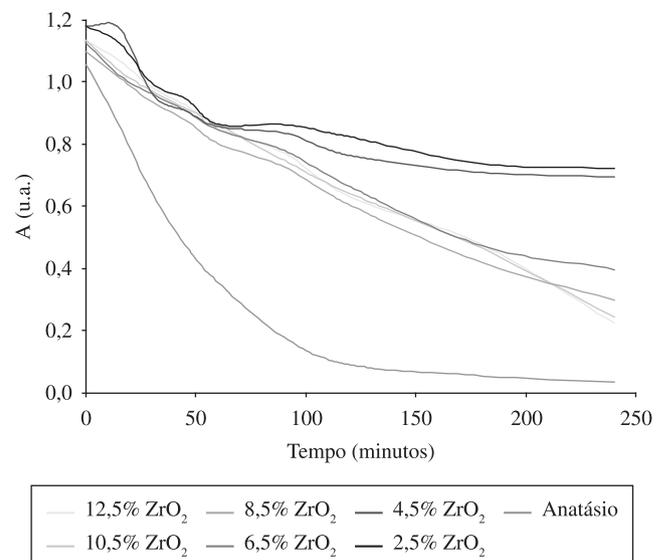


Figura 9. Evolução da atividade fotocatalítica do anatásio comercial e dos vidrados que devitrificam $ZrO_2 \cdot SiO_2$ a partir de diferentes teores de ZrO_2 antes da queima

padrão. Finalmente, foram caracterizados tanto do ponto de vista cristalográfico (difração de raios X) como espectroscópico (UV-Vis) e fotocatalítico (ensaio de degradação com laranja II).

Na Figura 7 são mostrados os espectros de difração dos diferentes vidrados. Como se pode observar, a partir de 4,5% de ZrO_2 na frita percebe-se claramente o pico de $ZrO_2 \cdot SiO_2$ devitrificado durante a queima. Além disso, foram obtidos os espectros de UV-Vis a fim de calcular a energia de separação de banda própria de cada composição, os quais são mostrados na Figura 8. Os valores de E_g obtidos em todas as composições foram de 3,65 eV.

Finalmente, e para completar o estudo dos diferentes vidrados que devitrificam zirconita, realizou-se o estudo de degradação fotocatalítica. Na Figura 9 aparecem as diferentes curvas de degradação fotocatalítica das distintas composições assim como a correspondente ao pó de anatásio. Como se pode observar no gráfico, nenhuma das composições mostra uma atividade fotoquímica próxima à do anatásio, apesar de que aquelas com maior teor de ZrO_2 na frita desenvolvem períodos de meia vida mais baixos que as composições com menor teor.

Na Tabela 3 são mostrados os períodos de meia vida obtidos para cada composição.

Dos valores de E_g e períodos de meia vida pode-se concluir que, embora em todos os casos a energia de separação de banda é 3,65 eV, os períodos de meia vida aumentam ao se diminuir o teor de ZrO_2 na frita, o que permite afirmar que o valor de separação de banda (*band gap*) indica o caráter semicondutor do composto, mas não determina exclusivamente a capacidade de degradação fotoquímica posterior. Por outro lado, os valores de período de meia vida diminuem à medida que aumenta o teor de ZrO_2 na frita, o que demonstra a existência de certa capacidade fotocatalítica dos vidrados de ZrO_2 .

A diminuição do período de meia vida mantendo-se constante a energia de separação de banda indica a existência de outras variáveis que também influem na capacidade de degradação fotoquímica. O estudo da evolução da devitrificação dos vidrados por microscopia eletrônica de varredura, assim como de seu brilho e rugosidade mostra os resultados indicados na Tabela 4.

Tal como se mostra na Figura 10, a evolução da microestrutura da superfície dos vidrados com o aumento da concentração do ZrO_2 nas amostras revela a aparição de formas aciculares de cristais de silicato de zircônio que vão diminuindo em tamanho com a concentração (o comprimento das acículas é de 2 μm na amostra com 2,5% de ZrO_2 e reduz progressivamente até 0,8 μm na amostra mais concentrada).

Além disso, a concentração de acículas aumenta com a quantidade de ZrO_2 nominal na composição. De acordo com esta microestrutura, o brilho da superfície diminui paulatinamente com a quantidade de ZrO_2 nominal na composição enquanto aumenta sua rugosidade. A maior quantidade e menor tamanho dos cristais de zirconita permite explicar a melhora da atividade fotocatalítica com o aumento da quantidade de ZrO_2 nominal na composição, diminuindo progressivamente o período de meia vida medido de acordo com o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Figura 11). Definitivamente, o efeito da concentração e morfologia dos cristais resulta mais determinante que os valores de energia de separação de banda.

4.4. Estudo da capacidade de degradação fotoquímica de películas de anatásio depositadas sobre vidrados cerâmicos

Dado que pela via de devitrificação de fases cristalinas não se chega a cristalizar a fase TiO_2 mas sim a fase titanita, e tendo-se em conta que, como amplamente conhecido, as “protetivas” de titânio desenvolvem a fase anatásio, decidiu-se estudar a capacidade de degradação fotocatalítica destas aplicações.

Para isto foram depositadas camadas com teores crescentes de TiO_2 sobre o vidro padrão transparente de monoqueima porosa. Para realizar esta deposição foram empregados os aditivos e veículos serigráficos usuais nestes tipos de aplicações. A segunda queima foi realizada a 790 °C, obtendo-se camadas de “protetiva” com diferentes teores de TiO_2 . Com a finalidade de confirmar a cristalização de anatásio, foi realizada análise por difração de raios X rasantes. Na Figura 12 são mostrados os difratogramas correspondentes às diferentes composições. Neles observa-se como inicia a cristalização de anatásio com 0,6% de TiO_2 , sendo completamente evidente esta cristalização com uma concentração de 2,0% de TiO_2 .

Tabela 3. Valores de $t_{1/2}$ em função do % de ZrO_2 na frita.

% ZrO_2	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
$t_{1/2}$ (minutos)	94,5	83,1	82,0	78,7	75,8	74,2

Tabela 4. Valores de rugosidade e brilho.

% ZrO_2	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
R_a (μm)	0,10	0,07	0,14	0,43	1,17	1,05
Brilho 60°	94,8	94,4	92,2	74,3	59,2	11,2

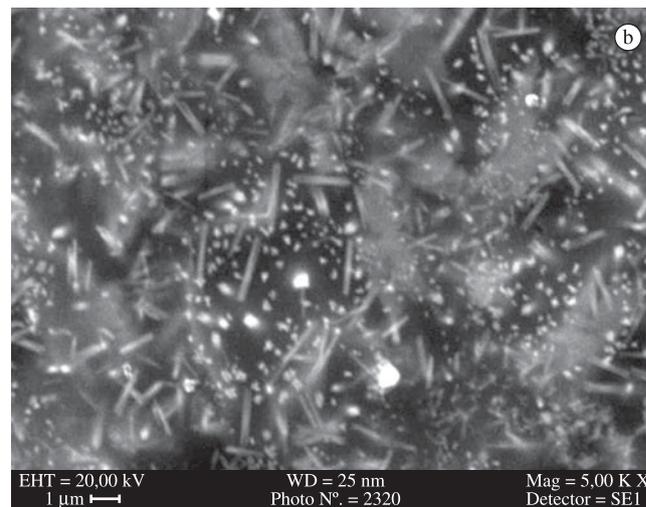
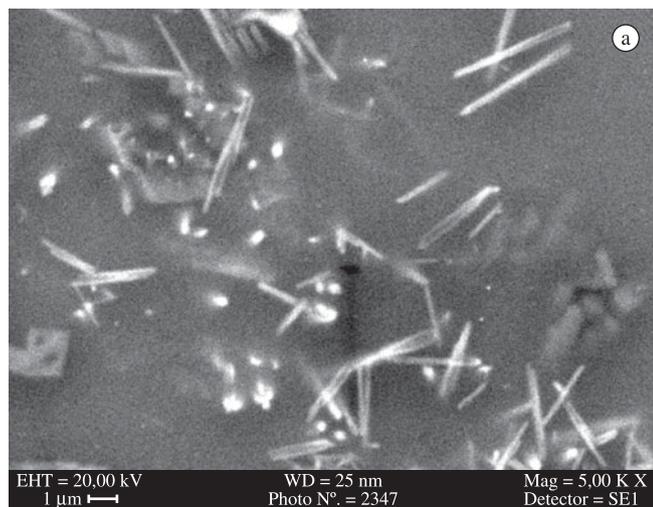


Figura 10. Fotos (MEV) dos vidrados obtidos a partir de 2,5% de ZrO_2 (esquerda) e 12,5% de ZrO_2 (direita) no vidro

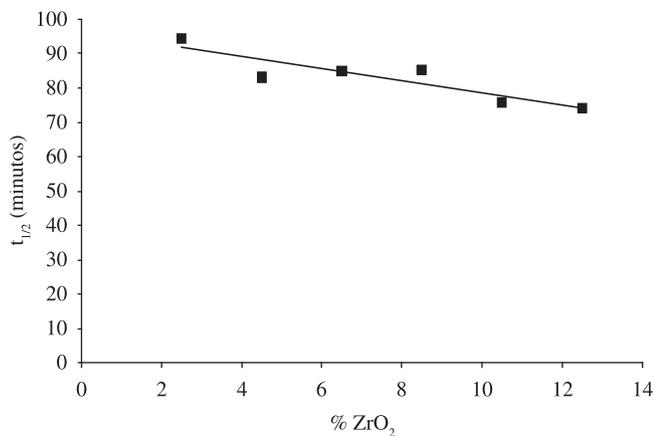


Figura 11. Variação do $t_{1/2}$ com o % de ZrO_2 no vidro.

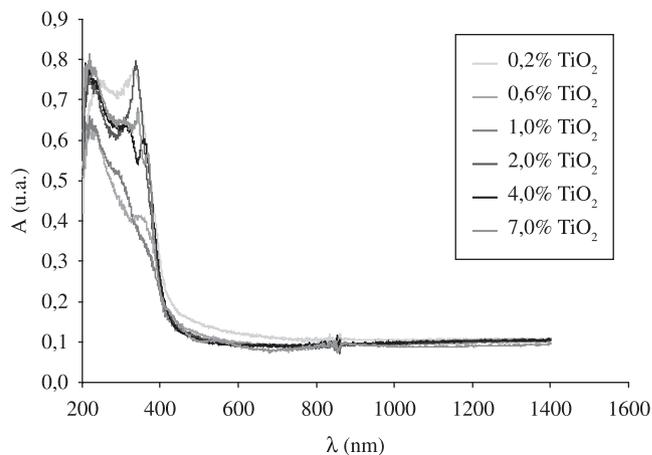


Figura 13. Espectros UV-Vis dos vidrados com "protetiva" de Ti.

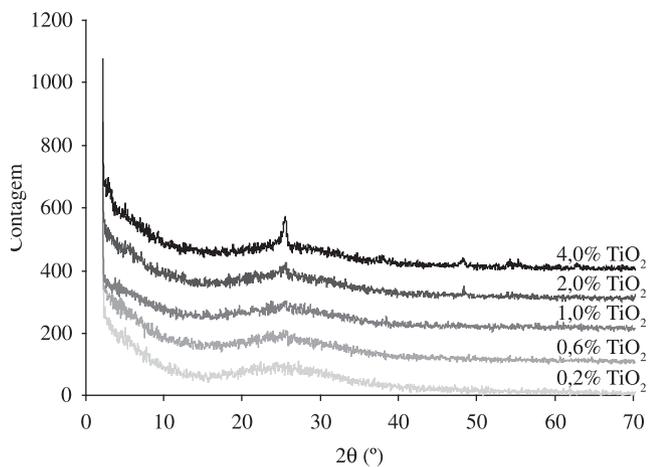


Figura 12. Difração de raios X rasantes das camadas de "protetiva" de Ti com diferentes teores de TiO_2 .

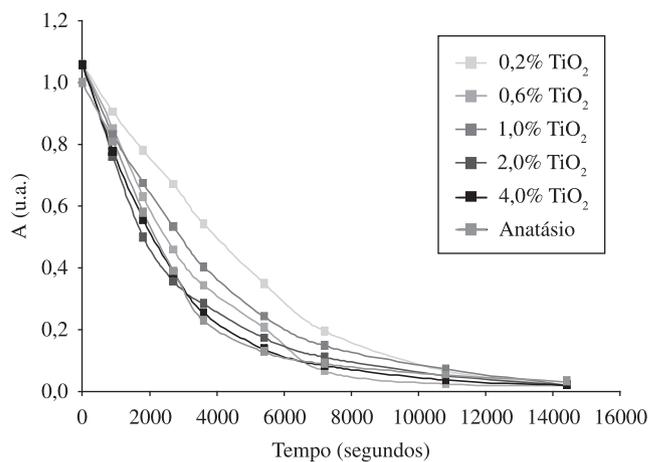


Figura 14. Evolução da atividade fotocatalítica das diferentes "protetivas" de Ti e do anatásio comercial.

Tabela 5. Valores de E_g e $t_{1/2}$ em função do % de TiO_2 .

% TiO_2	0,2	0,6	1,0	2,0	4,0
E_g (eV)	2,89	2,90	2,90	3,03	3,03
$t_{1/2}$ (minutos)	49,3	40,0	44,8	37,9	34,5

Além disso, as camadas foram caracterizadas, obtendo-se os espectros UV-Vis (com os quais se calculou a E_g) e as curvas de degradação fotocatalítica. Nas Figuras 13 e 14 são mostrados os espectros UV-Vis e a degradação fotocatalítica, respectivamente, das diferentes camadas.

Na Tabela 5 são indicados os valores obtidos de E_g e $t_{1/2}$ para as diferentes amostras. A energia de separação de banda medida oscila 2,9 eV para a amostra com 0,2% de TiO_2 , que aumenta ligeiramente até 4,0% de TiO_2 . De acordo com o valor desta energia, a atividade fotocatalítica das amostras é excelente, como se evidencia com os períodos de meia vida obtidos, pois são similares ou inferiores

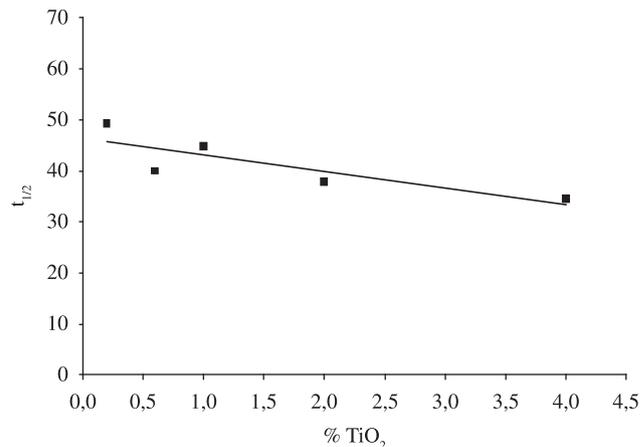


Figura 15. Evolução do $t_{1/2}$ em função do % de TiO_2 segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

ao anatásio em pó de referência. Além disso, o período de meia vida diminui de forma progressiva com o aumento de TiO_2 , como é mostrado na Figura 15, onde novamente, seguindo-se o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, representa-se o percentual de anatásio em relação ao período de meia vida.

5. Conclusões

- Mostrou-se a capacidade que alguns vidrados que devitrificam certas fases cristalinas têm em desenvolver atividade fotocatalítica para degradar o corante orgânico laranja II;
- Os vidrados com fases cristalinas como anortita, cassiterita e zirconita melhoram a capacidade de degradação fotocatalítica em relação ao vidro transparente padrão inicial;
- Ao se aumentar o teor inicial de zirconita diminui-se o tempo de meia vida e, portanto, melhora-se a capacidade de degradação fotocatalítica do laranja II;
- Apesar dos valores de energia de separação de banda E_g (*band gap*) dos vidrados terem sido baixos, esta condição é necessária, mas não suficiente para desenvolver a capacidade de degradação fotocatalítica dos mesmos;
- A evolução da microestrutura desempenha um papel importante nas propriedades fotocatalíticas de um vidro, pois, para valores de E_g constantes, um aumento da concentração da fase devitrificada de zirconita, assim como do tamanho do cristal, supõe uma melhora das propriedades fotocatalíticas;
- A composição ótima das “protetivas” de Ti, do ponto de vista fotocatalítico (mínimo $t_{1/2}$), corresponde a um teor de 4,0% de TiO_2 ; e
- As camadas de “protetiva” de titânio que cristalizam anatásio desenvolvem uma capacidade de degradação fotocatalítica igual ou superior ao anatásio em pó, o que evidencia o

potencial de se empregar vidrados com “protetiva” de titânio em processos de depuração de efluentes.

Referências

1. WATER treatment handbook dégrément. 6th edition. Paris: Ed. Lavoisier Publishing, 1991.
2. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E; BRAUN, A. M. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.
3. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. **Waste Management**, v. 13, p. 361-377, 1993.
4. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Handbook of advanced photochemical oxidation processes**. EPA/625/R-98/004. United States, 1998.
5. MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J. **Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocátalisis solar**. España: CIEMAT, 2001. ISBN 84-7834-406-3.
6. FALLMANN, H. et al. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catal. Today**, v. 54, p. 309-319, 1999.
7. KONSTANTYINOVA, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO_2 - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. **A review, App. Catalyst B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.
8. HACHEM, C. et al. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v. 49, p. 117-125, 2001.
9. Environmental photochemistry. Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO_2 - Photocatalyzed degradation of Orange II. **Langmuir**, v. 16, p. 1102-1108, 2000.
10. GOEHNER, R. P.; EATOUGH, M. O. A study of grazing incidence configurations and their effect on X-ray diffraction data. **Powder Diffraction**, v. 7, p. 2-5, 1992.