

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

Andreia Raquel da Silva Pereira

Com a orientação de:

Professor Doutor João António Labrincha Batista

Doutora Maria Paula Seabra

Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres



Vila Real, 2013

Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

Preparação e estudo da atividade fotocatalítica de titânia pura e dopada

Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente

Andreia Raquel da Silva Pereira

Com a orientação de:

Professor Doutor João António Labrincha Batista,

Doutora Maria Paula Seabra

Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres

Vila Real, 2013

Agradecimentos

Ao Professor Doutor João António Labrincha Batista, por mais do que me ter recebido, ter-me acolhido em Aveiro, por todo o conhecimento científico com o qual me orientou e por todas as palavras de força e incentivo.

À Doutora Maria Paula Seabra por toda a disponibilidade, ensinamentos e mais que tudo pela ajuda não só na prática como na escrita, com uma sabedoria inigualável.

Ao Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres, por me ter encaminhado e encontrado uma temática e uma orientação em Aveiro, onde mais que desenvolver uma tese, tornou-se num desafio enriquecedor. Um bem-haja, por toda a preocupação e orientação ao longo deste percurso.

Ao David Tobaldi, pelo apoio incondicional em todas as etapas deste trabalho, pelos seus ensinamentos e pela sua inteira disponibilidade. Sem o seu apoio, estímulo e orientação, este trabalho não teria sido possível. *Grazie Mille!*

Às Engenheiras Ana, Célia, Marta e Maria João, do departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, pelo auxílio no decorrer do trabalho experimental, e aos Senhores Octávio e Jacinto, pela assistência técnica.

Ao CICECO, pela sua disponibilidade para me receber nas suas instalações.

Aos meus pais, ao meu irmão, ao André L. Fernandes e aos meus amigos, pelo estímulo, pela compreensão, pela calma e carinho que me transmitiram.

A todos vós, muito obrigada.

Resumo

A poluição ambiental, em particular a contaminação da água, tem apresentado profundas consequências negativas na vida dos seres humanos, havendo assim necessidade de encontrar novas formas de descontaminação. Os Processos de Oxidação Avançados (POA) estão entre os novos processos de descontaminação ambiental e têm atraído grande interesse da comunidade científica. A fotocatalise heterogênea é um POA que tem sido objeto de muitos estudos, apresentando, no entanto, baixa eficiência sob a ação de radiação visível. O dióxido de titânio apresenta boas propriedades como material fotocatalisador para aplicação em processos de degradação fotocatalítica devendo, no entanto, ser fixado num suporte adequado de modo a evitar os dispendiosos e demorados processos de separação.

A presente dissertação caracteriza detalhadamente três pós de titânia comercial: *Aldrich*, *Kronos* e *Degussa P-25*. Na tentativa de estender a absorção da radiação das titânias para a região do visível, estas foram dopadas com WO_3 , pelo método de reação no estado sólido (calcinação a elevadas temperaturas) e pelo método sol-gel. O estudo da atividade fotocatalítica dos pós de titânia em suspensão foi efetuado na degradação de soluções aquosas de azul de metileno. Entre todos os pós dopados preparados no presente trabalho a *Degussa P-25* foi a que apresentou melhor desempenho fotocatalítico. Os pós de titânia foram depositados em substratos cerâmicos, pelo método de pulverização. Para tal utilizaram-se suspensões aquosas, preparadas com as titânias dopadas obtidas de três formas distintas: mistura a húmido dos componentes, sol-gel e reação no estado sólido. Após calcinação, as camadas pulverizadas foram caracterizadas quanto às fases cristalinas presentes, à microestrutura e à atividade fotocatalítica. Os resultados de fotodegradação revelaram-se muito promissores para as camadas preparadas com titânia obtida por reação no estado sólido, tanto sob a ação da radiação visível, como sob a ação da radiação UV. Nas primeiras 8 horas de reação foi atingida uma degradação de 49% e de 47%, respetivamente, sob ação da radiação visível e UV. Após 30 horas de exposição, obteve-se uma degradação de 83% (radiação visível) e de 87% (radiação UV).

Palavras-chave

Atividade fotocatalítica; TiO_2 ; WO_3 ; Titânia dopada; Radiação UV; Radiação visível; Azul de metileno; Pós em suspensão; Peças cerâmicas; Camada fotocatalítica.

Abstract

Environmental pollution, especially water pollution, has brought negative impact on the quality of life, so it is imperative to find new methods for water decontamination. Among the new processes of environmental decontamination, the advanced oxidation processes (AOP) have received a lot of attention from the scientific community. Heterogeneous photocatalysis is one of the AOP processes intensively studied. Titanium dioxide has shown good properties for application as a photocatalytic material, however it should be on a suitable substrate in order to avoid the expensive and laborious separation processes.

This thesis presents a detailed characterization of three commercial titania powders, used as photocatalysts: *Aldrich*, *Kronos* and *Degussa P-25*. In order to extend the light absorption to the visible range, these three titania powders were doped with tungsten oxide by solid-state (calcined at high temperatures) and sol gel reactions. A study of the photocatalytic activity of the previous titania powders, suspended in aqueous solutions of methylene blue, was assessed. Among the doped titania powders the *Degussa P-25* presented the highest photocatalytic activity. Subsequently, doped titania was deposited on traditional ceramics substrates by jet spraying. After calcination, the layers were characterized in terms of mineralogical phase composition, microstructure and photocatalytic activity. The layers prepared *via* solid-state reaction displayed very promising photocatalytic activity in liquid-solid phase, both under visible and UV radiation. In the first 8 hours of reaction, a degradation of 49% (visible light) and 47% (UV light) was attained. After 30 hours of reaction, a degradation of 83% was reached, under visible radiation, and 87% under UV radiation.

Keywords

Photocatalytic activity; TiO_2 ; WO_3 ; Doped titania; UV Light; Visible Light; Methylene Blue; Powders suspension; Ceramic tiles; Photocatalytic layer.

Índice geral

Resumo	ii
Abstract	iii
Índice geral	iv
Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	ix
Lista de abreviaturas.....	xi
1. Introdução	3
1.1. Contexto histórico da fotocatalise	3
1.2. Processos de Oxidação Avançados	5
1.3. Fotocatalise heterogénea.....	6
1.4. Dióxido de titânio.....	9
1.5. Desvantagens do TiO ₂ puro.....	11
1.6. Dopagem do TiO ₂	11
1.7. Trióxido de Tungsténio (WO ₃)	12
1.8. Métodos de tratamento utilizados.....	13
1.9. Aplicações ambientais do TiO ₂	13
1.10. Hidrofilia fotoinduzida	14
1.11. Objetivos do presente trabalho de investigação	15
2. Materiais e métodos.....	19
2.1. Preparação dos pós	19
2.1.1. Reação no estado sólido	19
2.1.2. Processo sol-gel	19
2.2. Preparação das camadas fotocatalíticas	21
2.2.1. Substrato	22
2.2.2. Deposição.....	22
2.3. Técnicas de caracterização.....	23
2.3.1. Difração de Raios X (DRX)	24
2.3.2. Método da razão das intensidades de referência (RIR)	25
2.3.3. Espectroscopia de UV-Vis	26
2.3.4. Área superficial específica (BET).....	29
2.3.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	29
2.3.6. Ângulo de Contacto	30
2.4. Estudos de fotodegradação	31
2.4.1. Pós em suspensão	32
2.4.2. Camadas fotocatalíticas.....	35
3. Resultados e discussão.....	39
3.1. Pós preparados por reação do estado sólido.....	39

3.2.	Pós preparados por sol-gel.....	56
3.3.	Caracterização das camadas fotocatalíticas.....	58
4.	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	71
	Referências bibliográficas	77
Anexo 1	85
Anexo 2	88
Anexo 3	91

Índice de figuras

Figura 1: Diagrama esquemático da fotocélula eletroquímica. (1) Eléctrodo de TiO_2 (rutilo), (2) eléctrodo de platina, (3) separador iónico, (4) bureta de gás, (5) resistência de carga, e (6) voltímetro [8].	4
Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de fotoativação, onde são apresentadas a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e o hiato de bandas (“bandgap”) [14].	7
Figura 3: Representação esquemática das fases envolvidas no processo de fotocatalise [1].	8
Figura 4: Fases alotrópicas do TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo e c) Brookite.	10
Figura 5: Efeito da radiação UV em superfícies hidrofílicas [17].	14
Figura 6: Esquema de funcionamento de um aerógrafo de ação simples. 1- Boquilha, 2- Cobertura da boquilha, 3- Câmara de ligação ar/tinta, 4- Guia da agulha, 5- Gatilho, 6- Entrada do ar, 7- Tubo interno do ar, 8- Mola do gatilho, 9- Tampa, 10- Agulha, 11- Corpo da pistola, 12- Regulador de disparo, 13- Depósito de tinta [37].	23
Figura 7: Esquema ilustrativo da difração de raios X e da equação de Bragg.	25
Figura 8: espectro eletromagnético [39].	26
Figura 9: Esquema do funcionamento de um espectrofotómetro UV-Vis. 1- Fonte da radiação, 2-Fenda de entrada, 3- Prisma para dispersão da radiação, 4- Fenda de saída, 5- Célula de quartzo com 1 cm de largura onde é colocada a amostra em estudo ($\approx 0,50$ mL), 6- Detetor.	27
Figura 10: Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida: a absorção da luz é tanto maior quanto mais concentrada for a solução por ela atravessada [41].	28
Figura 11: Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução: a absorção da luz é tanto maior quanto maior for a distância percorrida pelo feixe luminoso através das amostras [41].	28
Figura 12: Formatos que uma gota de líquido pode assumir quando em contacto com uma superfície [45].	31
Figura 13: Estrutura química da molécula do corante azul de metileno [48].	32
Figura 14: Curva de calibração da concentração da solução de azul de metileno.	32
Figura 15: Esquema da montagem experimental usada nos testes de fotodegradação das soluções de azul de metileno, com os pós de titânia em suspensão a) vista frontal e b) vista superior. A- recipiente cilíndrico (<i>becker</i>) em vidro de borossilicato com 1L de solução de corante onde são colocados os pós de	

titânia em suspensão, B- magnete, C- lâmpadas com radiação na região do Vis ou do UV, D- placa de agitação magnética.	33
Figura 16: Espectro de transmissão NIR (espectroscopia no Infravermelho Próximo - do inglês <i>Near-Infrared Spectroscopy</i>) do vidro de borossilicato. Na região do UV (λ entre 365 e 400 nm) é absorvida menos de 10% da radiação.....	33
Figura 17: Curvas de emissão das lâmpadas com radiação a) na região do UV e b) na região do Vis.	34
Figura 18: Espectro de absorção de uma solução de azul de metileno.....	35
Figura 19: Reator usado no estudo da fotoatividade das camadas fotocatalíticas das peças cerâmicas.	35
Figura 20: Esquema da montagem do reator usado nos testes de fotodegradação das soluções de azul de metileno pela ação das camadas fotocatalíticas das peças cerâmicas a) vista superior e b) vista frontal. 1- Lâmpadas (Vis ou UV), 2- peças cerâmicas (10×10 cm), 3- bomba de aquário para a movimentação da solução corada, 4- recipiente onde é colocada a solução corada, 5- tampa em vidro borossilicato.	36
Figura 21: Difratoograma da titânia <i>Kronos</i> dopada com 0,01 mol de WO_3 , após calcinação a 900°C durante 4h (KW_0,01_900_4h).....	40
Figura 22: Curva da refletância da amostra KW0,01_900_4h.	42
Figura 23: Primeira derivada da curva da refletância da amostra KW0,01_900_4h e os picos correspondentes ao hiato de bandas da anatase e do rutilo.....	42
Figura 24: Micrografias, obtidas por SEM, que ilustram a influência da dopagem dos pós de TiO_2	44
Figura 25: Fotólise do corante azul de metileno, sob radiação UV.	45
Figura 26: Adsorção dos pós de titânia.	46
Figura 27: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação visível, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz Vis.	50
Figura 28: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação UV, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz UV.	53
Figura 29: Difratoograma dos pós TiW_SG. Legenda: A- Anatase, R- Rutilo, B- Brookite e HTH – Hidróxido de titânia hidratado.....	56

Figura 30: Variação das extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados pelo método sol-gel, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz.	58
Figura 31: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica DW0,01_900_4h (vista lateral e de cima).....	59
Figura 32: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica DW0,01 (vista lateral e de cima)....	61
Figura 33: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica TiW_SG (vista lateral e de cima). ..	62
Figura 34: Difratoograma da camada fotocatalítica DW0,01_900_4h.	63
Figura 35: Difratoograma da camada fotocatalítica pulverizada DW0,01.	63
Figura 36: Difratoograma da camada fotocatalítica pulverizada TiW-SG.	64
Figura 37: Capacidade de absorção das peças cerâmicas usadas como substrato.	66
Figura 38: Capacidade de adsorção das peças cerâmicas revestidas com camada fotocatalítica de titânia dopada com tungstênio.	67
Figura 39: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno por ação das camadas fotocatalíticas de titânia dopadas com tungstênio sob ação da: a) radiação visível, e b) radiação UV.	68
Figura 40: Capacidade de degradação das superfícies das camadas fotocatalíticas: a) 8 horas e b) 30 horas.	70

Índice de tabelas

Tabela 1: Posição das bandas dos semicondutores fotocatalíticos mais comuns, em solução aquosa a pH 1 [20].	9
Tabela 2: Composição química do vidro que contacta com as camadas fotocatalíticas [36]. Legenda: * - limite de detecção.	22
Tabela 3: Técnicas usadas na caracterização dos pós e das camadas e respetiva finalidade.	24
Tabela 4: Parâmetros radiométricos das lâmpadas utilizadas.	34
Tabela 5: Composição mineralógica, valores do hiato de bandas e da superfície específica dos pós de titânia. Legenda: A- <i>Aldrich</i> ; AW- <i>Aldrich</i> dopado com Tungsténio; K- <i>Kronos</i> ; KW- <i>Kronos</i> dopado com Tungsténio; D- <i>Degussa P-25</i> ; DW- <i>Degussa P-25</i> dopada com Tungsténio; 0,01/0,025/0,025 - Número de moles de WO ₃ por unidades de TiO ₂ ; 500/700/900 – Temperatura máxima de calcinação em °C; 2h/4h – Tempo de permanência dos pós à temperatura máxima; * - Valores desprezados por serem muito baixos; ** - Considerando que não existe fase amorfa.	39
Tabela 6: Valores correspondentes ao difratograma do gráfico da Figura 21 (amostra KW_0,01_900_4h). Legenda: θ – ângulo de difração dos raios X; d – distância entre planos cristalográficos; H – altura do pico; A – área do pico; FWHM – largura do pico a meia altura.	40
Tabela 7: Dados relativos à fotólise do corante azul de metileno, sob radiação UV.	45
Tabela 8: Dados relativos à adsorção do corante pela titânia.	46
Tabela 9: Constante da velocidade aparente de reação (K_{app}) dos pós de titânia preparados pelo método de reação do estado sólido, durante 270 min. de reação de fotocatalise, sob ação da radiação visível e UV. Legenda: r^2 - coeficientes de correlação; * - Não seguem uma cinética de 1ª ordem.	48
Tabela 10: Extensão da degradação das soluções de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação Vis.	49
Tabela 11: Extensão da degradação das soluções de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação UV.	52
Tabela 12: Valores da constante de velocidade aparente da reação (K_{app}) dos pós de Ti-W preparados pelo método sol-gel, durante 270 min. de reação de fotocatalise, sob ação da radiação visível e UV.	57
Tabela 13: Extensão da degradação das amostras de corante de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados pelo método sol-gel.	57
Tabela 14: Ângulo de contacto das peças cerâmicas em estudo (gota de água destilada).	65

Tabela 15: Dados relativos à capacidade de absorção das peças cerâmicas usadas como substrato.	66
Tabela 16: Dados relativos à capacidade de adsorção das peças cerâmicas revestidas com camada fotocatalítica de titânia dopada com tungstênio.....	67
Tabela 17: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno por ação das camadas fotocatalíticas de titânia dopada com tungstênio.	68
Tabela 18: Capacidade de degradação das camadas fotocatalíticas. Legenda: * - Mau ajuste.	69

Lista de abreviaturas

Abs	Absorvância
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BV	Banda de Valência
Conc.	Concentração
CPS	Contagens por segundo
DRX	Difração de raios X
e^-	Elétrão
eV	Elétrão volt
FWHM	Largura do pico a meia altura
h	Hora
h^+	Buraco de elétron
HO•	Radical hidroxilo
I	Intensidade
I/I_c	Intensidade de referência
K_{app}	Constante de velocidade aparente de reação
min.	Minutos
$O_2^{\cdot-}$	Radical superóxido
POA	Processo de Oxidação Avançado
ppm	Partes por milhão
R	Refletância
RIR	Razão das Intensidades de Referência
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
T	Transmitância
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
V	Voltes
Vis	Visível
W	Watt
λ	Comprimento de onda

Capítulo I

1. Introdução

A poluição ambiental tem apresentado profundas consequências negativas na vida dos seres humanos. A degradação de poluentes orgânicos, que têm um efeito prejudicial sobre o bem-estar da humanidade, tem sido um dos principais pontos de interesse da comunidade científica. Os poluentes que são emitidos a partir de várias fontes representam um grave problema ecológico, uma vez que a biodegradação destes poluentes é geralmente muito lenta e os tratamentos são muito complexos [1].

A contaminação dos cursos de água poderá conduzir a que o acesso à água potável esteja entre os principais problemas que afetarão a população mundial nas próximas décadas [2]. A degradação de poluentes químicos orgânicos persistentes na água é um problema ambiental de extrema importância [3]. De modo a mitigar e/ou minimizar os impactos causados por este problema deverão adotar-se novas tecnologias de produção que permitam a redução da geração de efluentes e desenvolver-se novas formas de tratamento desses efluentes.

Os processos de tratamento biológico de água têm sido muito usados devido ao seu custo relativamente moderado e simplicidade. No entanto, várias famílias de poluentes não são passíveis de tratamento biológico devido à sua elevada toxicidade. Nos últimos anos, o tratamento de efluentes por destoxificação solar tem suscitado o interesse da comunidade científica [2].

1.1. Contexto histórico da fotocatalise

O primeiro trabalho desenvolvido no âmbito do presente estudo foi desenvolvido por Renz [4], na Universidade de Lugano (Suíça), em 1921, que reportou que a titânia é parcialmente reduzida durante a iluminação com luz solar, na presença de um composto orgânico, transformando o óxido branco numa cor escura.

Em 1924, Baur e Perret [5], foram os primeiros a relatar a deposição fotocatalítica de um sal de prata em óxido de zinco para produzir prata metálica. Já nesta altura os autores suspeitaram que a oxidação e a redução ocorreram simultaneamente.

Em 1938, Goodeve e Kitchener [6], propuseram que a titânia atuava como catalisador para acelerar a oxidação fotoquímica.

Em 1958, Kennedy *et al.* [7], estudaram a fotoadsorção de O_2 em TiO_2 , a fim de compreenderem com mais detalhe o processo fotocatalítico. Estes autores concluíram que os eletrões foram transferidos para o O_2 como resultado da fotoexcitação, e a resultante forma reduzida de O_2 tinha sido adsorvida na superfície do TiO_2 .

No final dos anos sessenta Fujishima começou a investigar a fotoeletrólise da água, utilizando um monocristal de TiO_2 (rutilo) como eléctrodo semiconductor, por ter uma banda de valência suficientemente positiva para oxidar a água em oxigénio, e por ser um material extremamente estável mesmo na presença de soluções aquosas de eletrólitos [8].

O grande avanço no campo da fotocatalise ocorreu em 1972, por Fujishima e Honda [9], com a descoberta da eletrólise da água por ação fotocatalítica da água, através do esquema apresentado na Figura 1.

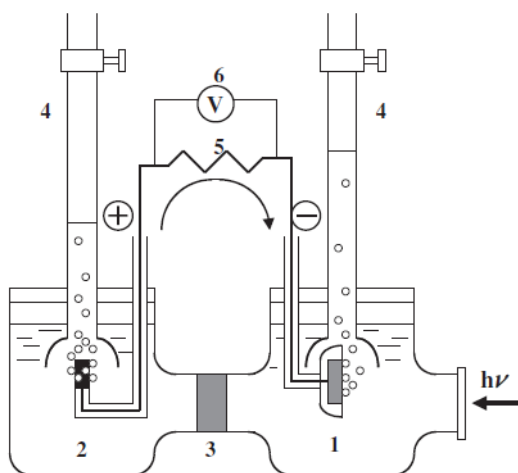


Figura 1: Diagrama esquemático da fotocélula eletroquímica. (1) Eléctrodo de TiO_2 (rutilo), (2) eléctrodo de platina, (3) separador iónico, (4) bureta de gás, (5) resistência de carga, e (6) voltímetro [8].

No sistema fotoeletroquímico apresentado na Figura 1, quando a superfície de TiO_2 é irradiada, com luz de um comprimento de onda inferior a 415 nm, a fotocorrente flui do eléctrodo de Platina (Pt) para o eléctrodo de TiO_2 , através do circuito externo. O sentido da corrente revela que a oxidação ocorre no eléctrodo de TiO_2 (originando oxigénio) e a redução ocorre no eléctrodo de Pt (originando hidrogénio). Este facto significa que a fotoenergia se transformou em energia química para decompor a água através do TiO_2 . Em 1972 a fotólise eletroquímica da água foi relatada na revista *Nature* [9], por analogia com a fotossíntese natural. Estes estudos atraíram a atenção mundial,

uma vez que demonstraram a possibilidade de geração de hidrogénio, como uma fonte de energia limpa, a partir de água e radiação solar [10].

Desde 1977, quando Frank e Bard [11] examinaram, pela primeira vez, as possibilidades de utilização do TiO_2 para decompor cianeto na água, tem havido um crescente interesse em aplicações ambientais da fotocatalise do TiO_2 [10].

Em 1995 Fujishima e a sua equipa [12] descobriram, por acidente, um novo fenómeno relacionado com a fotocatalise: a super-hidrofilia. Estes investigadores descobriram que superfícies de TiO_2 exibiam uma clara alteração na molhabilidade da água depois de iluminadas com radiação UV. A superfície de TiO_2 apresentava, inicialmente, um ângulo de contacto de várias dezenas de graus, dependendo da rugosidade da mesma e de outras condições. Quando estas superfícies eram expostas à radiação UV, o ângulo de contacto da água diminuía, isto é, a gota tendia a espalhar-se sobre a superfície de TiO_2 . Por fim, o ângulo de contacto atingia quase os zero graus (0°). Neste caso, a superfície é não repelente de água. Este fenómeno é chamado de super-hidrofilia [10, 13].

1.2. Processos de Oxidação Avançados

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que têm vindo a ser desenvolvidos, os Processos de Oxidação Avançados (POA) têm atraído grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo [14]. Os POA podem ser descritos como uma alternativa para a remoção de poluentes persistentes e para o tratamento de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária [2]. Estes métodos de descontaminação ambiental baseiam-se em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes, e são definidos como processos envolvendo a formação e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) [15]. Devido à elevada reatividade dos radicais hidroxilo, estes podem reagir com uma grande variedade de compostos, promovendo a sua total mineralização para compostos inócuos, como o CO_2 e a água. Alguns destes processos oxidativos implicam a absorção de luz, a qual promove a transição de um eletrão de uma orbital de energia mais baixa para uma orbital de energia superior.

A fotodegradação pode dar-se de forma direta, por fotólise, ou de modo indireto, por fotocatalise. No caso da fotólise ocorre a absorção direta do fóton de luz pelo composto tóxico originando uma molécula excitada. No caso da fotocatalise, a absorção do fóton da radiação ocorre numa outra espécie catalítica presente na solução – o fotocatalisador [16]. Os fotocatalisadores são capazes de converter a energia solar em energia química para oxidar ou reduzir os materiais, e são amplamente utilizados em muitas aplicações, incluindo a purificação ambiental [13].

A fotocatalise pode ser de dois tipos: homogénea e heterogénea. Na fotocatalise homogénea a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se na mesma fase; na heterogénea a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se em fases distintas, sendo geralmente sistemas líquido-sólido [3].

1.3. Fotocatalise heterogénea

A fotocatalise heterogénea é um POA que tem sido objeto de muitos estudos relacionados com a purificação do ar, tratamento de água e autolimpeza de superfícies [17]. A fotocatalise é, sucintamente, a catálise de uma reação fotoquímica (com uso de radiação solar ou artificial) na superfície de um sólido, normalmente um semicondutor, onde ocorrem simultaneamente duas reações: oxidação e redução.

A eficiência das reações fotocatalíticas pode ser influenciada por diversos fatores, entre os quais a eficiência da interação dos fótons na região do Visível e do UV, a área superficial específica do material, as fases cristalinas presentes, entre outros.

Os semicondutores são materiais cristalinos que apresentam potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrónicas que são caracterizadas por possuírem duas bandas de energia não muito distinta. A banda com maior energia possui eletrões livres e denomina-se por banda de valência (BV), a outra banda não possui eletrões livres e denomina-se por banda de condução (BC). A região entre as bandas, que corresponde à energia para a transferência do eletrão da BC para a BV, denomina-se hiato de bandas. A transição dos eletrões da banda de valência para a banda de condução dá lugar a uma carga positiva na banda de valência, denominada por buraco. A transição dos eletrões da BC para a BV ocorre por absorção de uma radiação de frequência apropriada [18]. Na Figura 2 é apresentado esquematicamente o mecanismo de fotoativação de um semicondutor excitado por um fóton radiação.

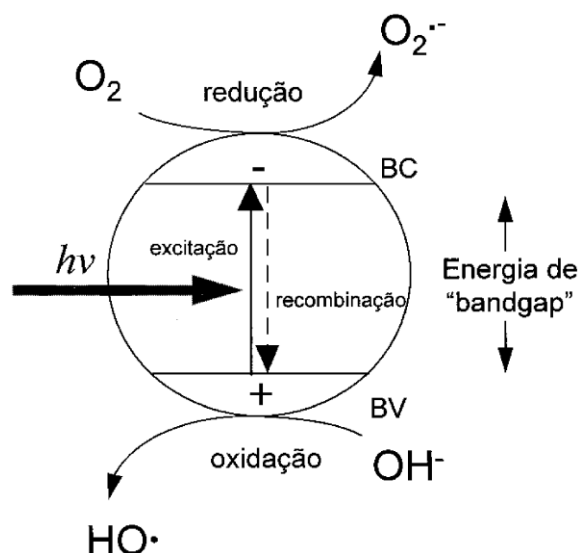


Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de fotoativação, onde são apresentadas a banda de valência (BV), a banda de condução (BC) e o hiato de bandas (“bandgap”) [14].

O processo de fotocatalise heterogénea envolve basicamente as seguintes fases:

- A energia da luz de um determinado comprimento de onda incide no semicondutor;
- Se a energia da luz incidente é superior à energia do hiato de bandas ou banda proibida do semicondutor, as partículas semicondutoras podem ser fotoexcitadas e os eletrões (e^-) passam da banda de valência (área dadora de e^-) para a banda de condução (área recetora de e^-) do semicondutor, gerando buracos (h^+) na banda de valência. As áreas dadoras de eletrões são os locais de redução, enquanto as áreas aceitadoras de eletrões atuam como locais de oxidação.
- Quando os buracos gerados na banda de condução apresentam potenciais suficientemente positivos (entre +2,0 e +3,5 V), são capazes de gerar radicais $HO\cdot$ a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem, consequentemente, oxidar o poluente adsorvido na superfície do material semicondutor.
- A molécula de O_2 recolhe o eletrão a partir da banda de condução do semicondutor formando o radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) pois a banda de condução do semicondutor é quase isoenergética com o potencial de redução de oxigénio. Este radical superóxido, em seguida, reage com um protão formando o radical hidropéroxido ($HO_2\cdot$).

- Os ataques repetidos dos radicais $O_2^{\cdot-}$ e HO_2^{\cdot} às espécies poluentes do sistema podem conduzir à mineralização de moléculas orgânicas em dióxido de carbono e água [1, 14].

Assim, a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o eletrão é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par eletrão/buraco, o qual resulta na libertação de calor [14]. A representação esquemática do processo da fotocatalise encontra-se na Figura 3.

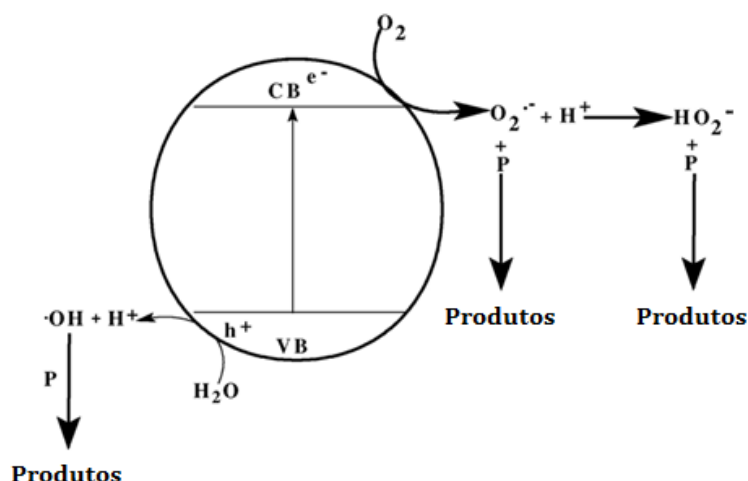


Figura 3: Representação esquemática das fases envolvidas no processo de fotocatalise [1].

Em sistemas heterogéneos de semicondutores o processo de recombinação eletrão/buraco é um grande obstáculo para a obtenção de elevada eficiência fotocatalítica. O desenvolvimento de meios eficazes para suprimir a recombinação eletrão/buraco é fundamental para aumentar a eficiência da conversão química [1].

A aplicação da fotocatalise, especialmente a fotocatalise utilizando partículas de óxidos semicondutores, parece ser uma forma mais atraente que os métodos químicos convencionais de oxidação para decomposição de compostos tóxicos. Isto deve-se ao facto de os óxidos semicondutores possuírem as seguintes características: (i) baratos; (ii) serem não tóxicos; (iii) terem elevada área superficial, (iv) terem os espectros de absorção largos e com elevados coeficientes de absorção; (v) exibirem propriedades ajustáveis que podem ser modificadas por redução do tamanho, dopagem, sensibilizadores, etc. e (vi) capacidade de uma utilização prolongada sem perda substancial da sua atividade fotocatalítica [1].

A Tabela 1 apresenta uma lista de materiais semicondutores que têm sido utilizados em reações fotocatalíticas, e respectivos valores do hiato de bandas (eV e nm) que corresponde à energia necessária para ativar os semicondutores.

Tabela 1: Posição das bandas dos semicondutores fotocatalíticos mais comuns, em solução aquosa a pH 1 [19].

Semicondutor	Hiato de Bandas (eV)	Comprimento de onda do Hiato de Bandas (nm)
TiO₂ (Anatase)	3,2	388
TiO₂ (Rutilo)	3,0	413
SnO₂	3,9	318
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336
WO₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540

1.4. Dióxido de titânio

Entre os vários semicondutores usados no processo de fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO₂) tem demonstrado ser um bom material para aplicações ambientais devido a diversos fatores nomeadamente: é um material abundante, não é tóxico, é muito estável química e fotoquimicamente, é resistente à corrosão e à fotocorrosão, e os buracos fotogerados são muito oxidantes. Além disso, os fotoelétrons correspondentes têm eletronegatividade suficiente para reduzir o O₂ em radicais superóxido (O₂^{•-}) para realizar a oxidação de uma grande variedade de compostos poluentes (por exemplo, compostos orgânicos como fenóis, clorofenóis, halocarbonetos, pesticidas, cianetos e corantes) convertendo-os em compostos inofensivos, tais como o CO₂ e H₂O, por irradiação com luz UV [1, 20].

Alguns dos fatores que podem influenciar a eficiência da fotocatalise do TiO₂ são o tamanho das partículas, as propriedades de superfície e as fases cristalinas presentes [20], sendo estes alguns dos parâmetros estudados neste trabalho.

O dióxido de titânio apresenta três fases cristalinas alotrópicas: o rutilo (estrutura tetragonal), a anatase (estrutura tetragonal) e a brookite (estrutura ortorrômbica). As estruturas cristalinas são octaedros de TiO_6 deformados (Figura 4).

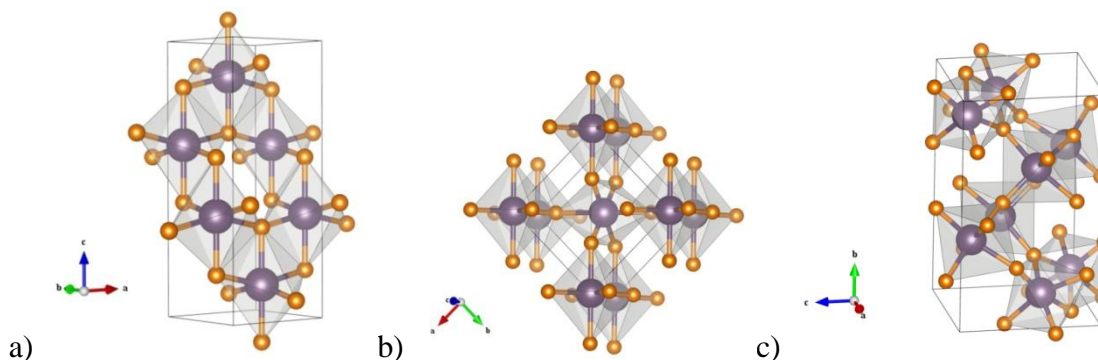


Figura 4: Fases alotrópicas do TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo e c) Brookite.

O rutilo é a fase termodinamicamente estável e a anatase e a brookite são fases metaestáveis e transformam-se, irreversivelmente, em rutilo quando aquecidas. A brookite pura, sem rutilo ou anatase, é bastante difícil de sintetizar [21]. Assim, a anatase é a forma estável a baixa temperatura e o rutilo é a forma dominante a altas temperaturas. A transformação, de anatase em rutilo, ocorre na gama de temperaturas de 700-1000°C, dependendo do tamanho do cristalito e do teor de impurezas [1].

As energias do hiato de bandas para a anatase e para o rutilo são de cerca de 3,2 e 3,0 eV, respetivamente [1]. O baixo valor de hiato de bandas do rutilo implica que uma maior fração de radiação solar possa levar à excitação dos eletrões. A diferença nas densidades das fases cristalinas (anatase com $3,89 \text{ g.cm}^{-3}$ e rutilo com $4,26 \text{ g.cm}^{-3}$) [1], também leva a diferenças, bastante significativas, em muitas das suas propriedades físicas.

A forma cristalina anatase é quimicamente estável, não tóxica, abundante, barata e ativa como fotocatalisador em processos de oxidação [1]. Em grande parte dos trabalhos realizados no âmbito da aplicação fotocatalítica do TiO_2 , é reconhecido que a anatase é mais eficiente, como fotocatalisador, que o rutilo e a brookite [21]. A maior atividade fotocatalítica atribuída à anatase deve-se à energia do hiato de bandas, ao número de grupos hidroxilo gerados e à superior área superficial específica [22]. A inferior atividade do rutilo deve-se, em parte, à superior taxa de recombinação eletrão/buraco.

O tipo de TiO_2 utilizado desempenha também um papel importante durante a redução fotocatalítica de poluentes orgânicos uma vez que a taxa de formação de espécies, como os radicais oxidativos, depende da área superficial específica, da fase cristalina, entre outras características [23]. Neste trabalho foram testadas três marcas comerciais de TiO_2 : *Aldrich*, *Kronos* e *Degussa P-25*. Tanto a *Aldrich* como a *Kronos* possuem apenas anatase; pelo contrário, a *Degussa P-25* tem na sua constituição aproximadamente 80% (em massa) de anatase e 20% de rutilo, desprezando a fase amorfa. Ainda que a anatase seja considerada a forma mais fotoativa, enquanto o rutilo é considerado como tendo atividade fotocatalítica baixa, as misturas têm apresentado um melhor desempenho fotocatalítico, que qualquer fase por si só [23].

1.5. Desvantagens do TiO_2 puro

O TiO_2 puro apresenta, no entanto, algumas desvantagens para a sua aplicação em reações de fotocatalise, entre as quais, a elevada taxa de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados e a pequena quantidade de fótons que são absorvidos na região do visível. Mesmo a anatase, que é a fase mais fotoativa do TiO_2 , com o hiato de bandas de 3,2 eV, só absorve a luz ultravioleta com comprimentos de onda mais curtos do que 380 nm [20].

Como o TiO_2 apresenta um hiato de bandas relativamente grande, requer a utilização de luz UV para a sua ativação durante as reações fotocatalíticas, limitando assim a possibilidade de empregar a luz solar. Uma vez que a luz solar incidente na superfície da Terra contém menos de 5% de fótons na região do UV, o aproveitamento da luz solar natural em processos fotocatalíticos deve ser melhorado, pelo ajuste da resposta espectral do TiO_2 (principalmente da anatase) para a região visível [17].

1.6. Dopagem do TiO_2

Houve necessidade de encontrar estratégias que permitam estender a resposta do TiO_2 sob irradiação solar (menores comprimentos de onda) e reduzir a taxa de recombinação. Uma estratégia amplamente adotada é a dopagem do óxido de titânio, podendo esta ser realizada com diversos elementos químicos.

A dopagem do TiO_2 puro é uma estratégia promissora para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO_2 por ação da luz visível, uma vez que pode conduzir ao aumento da fração de fótons absorvida na região do visível e à diminuição da alta taxa de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados [24].

A dopagem é uma estratégia que envolve a inserção ou substituição de um átomo estranho na rede do TiO_2 , de modo a induzir novos níveis eletrônicos e novas transições óticas não observáveis no TiO_2 puro [25].

A dopagem com íons metálicos conduz à formação de níveis de energia dentro do hiato de bandas do fotocatalisador, com bandas de absorção correspondentes às que se encontram na faixa do espectro visível. No entanto, a eficácia da dopagem depende do método de preparação utilizado [10].

Neste trabalho foi realizada a dopagem do TiO_2 de três marcas comerciais diferentes, com trióxido de tungstênio (WO_3) utilizando dois métodos: reação no estado sólido e método sol-gel.

1.7. Trióxido de Tungstênio (WO_3)

O WO_3 é um fotocatalisador que responde, sob luz visível, absorvendo radiação até cerca de 480 nm. No entanto, geralmente apresenta uma reduzida atividade fotocatalítica devido à elevada taxa de recombinação dos fotogerados pares elétron/buracos e/ou à reduzida taxa de transferência de elétrons para o O_2 [24]. Assim, o WO_3 é um aditivo para o TiO_2 promissor, uma vez que pode modificar as suas propriedades fotoquímicas de forma favorável à redução das taxas de recombinação [26] e pode mudar a sua banda de absorção de luz do UV próximo, para o visível [27].

Estudos realizados, usando WO_3 como dopante do TiO_2 têm apresentado bons resultados, comparativamente com outros fotocatalisadores. Num estudo realizado por Georgieva, *et al.* [26], a dopagem de TiO_2 com WO_3 promoveu o aumento da atividade fotocatalítica de amostras de WO_3 . Também num trabalho desenvolvido por Li, *et al.* [27] a fotoatividade do $\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ foi significativamente superior ao TiO_2 puro. Outro trabalho, apresentado por Song, *et al.* [28] também foi conseguida melhor atividade fotocatalítica do $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ comparativamente ao TiO_2 puro, quer por radiação visível, quer por radiação UV. Neste caso, o WO_3 impediu o crescimento das partículas do TiO_2 e a transformação da anatase a rutilo, após calcinação acima de 800°C.

1.8. Métodos de tratamento utilizados

No caso da descontaminação de água por fotocatalise, o método típico é a utilização do TiO_2 , em pó, em suspensão, na água contaminada, sob iluminação UV, por ser o método que assegura maior eficácia na degradação das moléculas poluentes. Isto deve-se ao facto de nas suspensões o pó se encontrar disperso uniformemente e existir uma elevada área superficial do catalisador disponível para a reação. No entanto, a utilização do fotocatalisador em suspensão torna o processo pouco viável, uma vez que no final, o TiO_2 tem de ser removido da água tratada, de modo a poder ser reutilizado várias vezes, tornando a sua aplicação, à escala real, complexa e dispendiosa [2].

Em alternativa, as partículas dos semicondutores podem ser imobilizadas sobre um suporte sólido adequado. Este método elimina a necessidade de remoção das partículas semicondutoras após o tratamento, mas também pode levar a uma diminuição da área superficial disponível para a reação fotocatalítica [23].

O estudo da atividade fotocatalítica da titânia, neste trabalho, foi realizado em duas fases: numa primeira fase estudaram-se os pós de TiO_2 em suspensão; na segunda fase, os pós que demonstraram maior eficácia foram imobilizados em peças cerâmicas.

1.9. Aplicações ambientais do TiO_2

Têm sido realizados vários estudos sobre as aplicações ambientais do TiO_2 . Um dos exemplos é na remoção de odores, em ambientes interiores, sob radiação UV de baixa intensidade. Os odores tornam-se desagradáveis para os seres humanos a partir de 10 ppm_v (partes por milhão em volume). Foi descoberto que para essas concentrações, a radiação UV de baixa intensidade era suficiente para decompor esses compostos, na presença de fotocatalisadores de TiO_2 [29]. Outra função do TiO_2 é o seu efeito bactericida/esterilizante, sob radiação UV de baixa intensidade [29]. O terceiro exemplo é a autolimpeza da sua superfície, também sob radiação UV de baixa intensidade [29]. Foi verificado [30] que os compostos orgânicos podem ser completamente decompostos sobre uma superfície de TiO_2 . Por último, o TiO_2 tem também a capacidade de eliminar substâncias presentes nas águas e no ar, capazes de contaminar o meio ambiente [29]. Num estudo realizado [31] foram dissolvidos em água dois compostos estrogénios. Ambos foram completamente decompostos pelo TiO_2 sob radiação UV fraca. Os compostos intermédios produzidos durante o processo também não exibiram qualquer

atividade estrogénica. Em suma, o TiO_2 tem vindo a demonstrar um grande potencial em diversas aplicações ambientais, tais como a remoção de odores em espaços interiores, autolimpeza de superfícies, efeito antibacteriano, sem gerar produtos intermédios biologicamente ativos.

1.10. Hidrofilia fotoinduzida

Conforme foi dito anteriormente, outra propriedade intrínseca do TiO_2 , induzida pela radiação UV, é a super-hidrofilia da superfície [29]. Numa superfície hidrofílica, quando esta é iluminada com radiação UV, o ângulo de contacto da água diminui, podendo aproximar-se de zero graus. Este efeito inverte-se quando a luz é desligada ou se o O_2 for removido do ambiente [25].

Assim, este fenómeno pode ser explicado pela remoção de parte dos átomos de oxigénio da superfície, devido à ação da radiação UV, fazendo com que a tensão interfacial entre a gota e a superfície seja muito baixa em relação à do ar. Isto leva à criação de uma fina camada de água sobre a superfície (ver Figura 5), quando exposta a radiação UV [32].

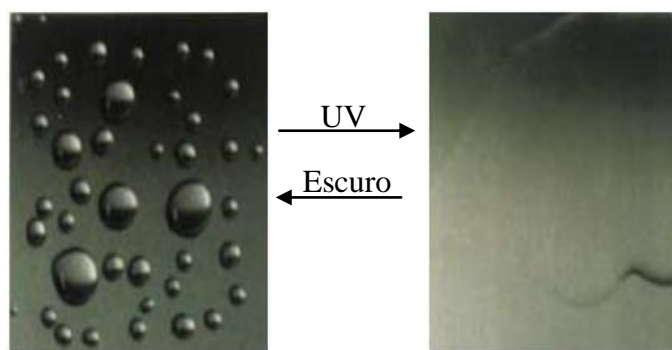


Figura 5: Efeito da radiação UV em superfícies hidrofílicas [13].

Esta propriedade, aliada às propriedades oxidativas, é muito vantajosa no designado processo de autolimpeza, uma vez que pode manter uma superfície de TiO_2 limpa por um longo período de tempo, sob a ação da radiação solar e da chuva [13, 29]. Outra aplicação deste efeito poderá ser em superfícies anti-embaciantes.

Alguns exemplos de superfícies auto-limpantes já em fase de comercialização consistem em fachadas vítreas que se limpam com a água da chuva, com economia de produtos químicos de limpeza [32].

É importante notar o facto de alguns óxidos terem capacidade de oxidação fotocatalítica mas não se tornarem hidrofílicos quando iluminados por radiação UV, como é o caso do SrTiO_3 [29]. Um dos aspetos únicos do TiO_2 é que este desenvolve dois fenómenos fotoinduzidos distintos: o fotocatalítico e o super-hidrofílico fotoinduzido. Mesmo que sejam processos intrinsecamente diferentes, eles ocorrem simultaneamente na superfície do TiO_2 . Dependendo da composição e do processamento, a superfície pode ter um carácter mais fotocatalítico e menos super-hidrofílico, ou vice-versa [10].

1.11. Objetivos do presente trabalho de investigação

- Caracterizar, comparar e estudar a atividade fotocatalítica de três marcas comerciais de TiO_2 – *Aldrich, Kronos e Degussa P-25*;
- Determinar o melhor método de preparação do TiO_2 – reação no estado sólido ou sol-gel;
- Comparar a eficiência da atividade fotocatalítica das titânias dopada com WO_3 , relativamente às titânias comerciais.

Capítulo II

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação dos pós

Neste trabalho foram usados dois métodos de preparação dos pós de titânia: i) reação no estado sólido e ii) processo sol-gel; de modo a avaliar qual deles apresenta melhores condições para o processamento de uma camada de titânia com atividade fotocatalítica.

2.1.1. Reação no estado sólido

Na preparação dos pós por reação no estado sólido, foram usadas três marcas comerciais de pós de dióxido de titânio (TiO_2): *Aldrich*, *Kronos* e *Degussa P-25*, os quais foram dopados com óxido de tungsténio (WO_3). Na dopagem do TiO_2 foram testadas três concentrações de WO_3 : 0,01, 0,025 e 0,05 mol de WO_3 por mol de TiO_2 . Para cada uma das concentrações foram preparadas 10g de TiO_2 dopado

Às misturas de WO_3 com TiO_2 foi adicionada água destilada, em quantidade suficiente para a obtenção de uma mistura líquida. As misturas foram homogeneizadas num moinho planetário durante 30 min., com uma velocidade de rotação de 150 rpm. A mistura foi seca numa estufa a cerca de 100°C . O pó resultante foi desaglomerado num almofariz de ágata de modo a obter um pó fino e homogéneo.

Os pós, comerciais e dopados, foram calcinados a diferentes temperaturas (500°C , 700°C e 900°C) tendo-se testado dois ciclos:

- Ciclo *a* – taxa de aquecimento de $200^\circ\text{C}/\text{h}$ até à temperatura máxima, permanência à temperatura máxima durante 2 h e arrefecimento natural;
- Ciclo *b* – taxa de aquecimento de $200^\circ\text{C}/\text{h}$ à temperatura máxima, permanência à temperatura máxima durante 4 h e arrefecimento natural.

O facto de se testarem diferentes ciclos de aquecimento e várias temperaturas é importante para, por um lado perceber a que temperatura se obtém uma solução sólida e, por outro lado, avaliar a que temperatura poderá ser submetida a camada fotocatalítica do azulejo, sem que se alterem as suas propriedades.

2.1.2. Processo sol-gel

Uma mistura sol-gel pode ser caracterizada como uma dispersão coloidal em que as partículas dispersas são demasiado pequenas para serem visualizadas

individualmente (1-100 nm), não formam sedimentos e não podem ser separadas por filtração comum. O processo sol-gel pode ser definido como um método de preparação de materiais inorgânicos permitindo, no seu processamento, a alteração de determinadas características desses materiais [33].

Tipicamente, o método sol-gel realiza-se em cinco etapas principais:

a) **Formação da solução inicial - sol** - a primeira etapa do processo sol-gel consiste na formação do sol que é uma suspensão coloidal onde a fase dispersa é constituída por partículas de tamanhos entre 1nm e 1µm.

b) **Formação do gel** - nesta etapa, a estrutura de sol passa para uma estrutura de gel, que consiste numa rede tridimensional, porosa e sólida. O processo de gelificação pode ocorrer de três formas: por intermédio de reações químicas entre as moléculas precursoras (espécies muito reativas, que reagem rapidamente com a água), por mudanças químicas na solução ou por evaporação do solvente. Durante este processo, a dispersão homogénea inicial torna-se rígida, perdendo a sua homogeneidade e estabilidade.

c) **Envelhecimento** – fase em que ocorre a evaporação do solvente do interior dos poros do gel. Nesta etapa, alguns mecanismos como a polimerização, o espessamento ou a transformação de fase podem alterar as propriedades físicas do gel.

d) **Secagem** – nesta etapa remove-se o solvente do gel, geralmente de carácter amorfo, levando à contração do gel numa proporção igual ao volume de líquido que se evapora. Devido à diminuição do líquido, o material torna-se rígido e os poros próximos da superfície enchem-se de ar, continuando a evaporação na superfície do material. Porém, o líquido pode ficar individualizado em bolsas, verificando-se secagem apenas por evaporação do líquido do interior do material ocorrendo, simultaneamente, difusão do vapor para o exterior.

e) **Sinterização ou densificação** – este processo é impulsionado pela energia interfacial, onde o material se desloca num fluxo viscoso ou por difusão em cristais. Durante esta etapa ocorrem processos de desidroxilação estrutural e de relaxamento, que levam ao aumento da cinética da reação, permitindo utilizar temperaturas mais baixas ou tempos menores [34].

A vantagem do uso deste processo de preparação dos pós de titânia dopados, relativamente à sua preparação por reação no estado sólido, é que pelo método sol-gel são obtidos materiais com elevada pureza, homogeneidade e são utilizadas, durante a

sua síntese, temperaturas mais baixas do que as empregues no método de reação no estado sólido [33].

Na preparação, pelo método sol-gel, dos pós de titânia dopados com tungstênio foi seguido o procedimento abaixo descrito:

i. O sol de hidróxido de titânio (IV) aquoso foi preparado a partir da peptização de isopropóxido de titânio IV (Ti-*i*-pr, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), usando água destilada. Uma parte do Ti-*i*-pr foi adicionada a quatro partes de álcool isopropílico (propan-2-ol) obtendo-se uma solução com 20% de Ti-*i*-pr. Esta solução foi hidrolisada por adição, gota a gota, de um excesso de água (cinco partes de água para uma parte de Ti-*i*-pr). Para peptizar o sol foi adicionado ácido nítrico concentrado (HNO_3) à mistura de água com álcool isopropílico (cinco partes de Ti^{4+} para uma parte de HNO_3).

ii. À solução aquosa de álcool isopropílico e HNO_3 foi adicionada, gota a gota e à temperatura ambiente, a solução de Ti-*i*-Pr, sendo simultaneamente sujeita a agitação mecânica com uma velocidade de rotação entre 800-1200 rpm.

iii. A mistura precipitada foi evaporada, até se obter uma massa branca gelatinosa, num evaporador rotativo a 60°C e 140 mPa.

iv. Finalmente, foi adicionada uma quantidade de água suficiente para restaurar o volume original da mistura tendo a massa gelatinosa sido redispersa em alguns minutos. A solução foi evaporada numa estufa a 120°C, passando novamente a gel. A adição da água promoveu a diluição do sol para uma concentração de 1 M de Ti^{4+} e foi adicionado o ácido túngstico em pó (WH_2O_4) para a dopagem do sol.

2.2. Preparação das camadas fotocatalíticas

As titânias dopadas, preparadas por reação no estado sólido, que apresentaram maior atividade fotocatalítica nos ensaios realizados com os pós em suspensão foram depositadas sobre peças cerâmicas vidradas de uso comum. Para a mesma composição do pó foram depositadas duas camadas diferentes: uma antes da calcinação da mistura e outra após a calcinação da mistura a 900°C durante 4h (ciclo *b*).

Os pós de Ti-W preparados pelo método sol-gel também foram depositados sobre as peças cerâmicas.

Assim, obtiveram-se três tipos de camadas para o estudo da sua atividade fotocatalítica, sob o efeito da radiação visível e da radiação UV:

- a) A titânia com maior atividade fotocatalítica, dopada, preparada por reação no estado sólido e calcinada, antes da sua deposição sobre as peças cerâmicas, a 900°C (ciclo *b* - tempo patamar 4h);
- b) A titânia com maior atividade fotocatalítica, dopada, preparada por reação no estado sólido mas sem calcinação antes da deposição sobre as peças cerâmicas;
- c) A titânia dopada, preparada pelo método sol-gel.

2.2.1. Substrato

Os substratos utilizados foram peças cerâmicas de monoporosa, cuja composição típica do vidro (superfície) é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química do vidro que contacta com as camadas fotocatalíticas [35]. Legenda: * - limite de detecção.

Óxido	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	NaO ₂	FeO ₃	TiO ₂
% em massa	56,3	11,1	11	7,5	4,1	3,8	2,4	2,1	0,35	0,13	<0,03*

2.2.2. Deposição

O processo utilizado na deposição das camadas fotocatalíticas sobre as peças cerâmicas foi a pulverização, visto que em estudos anteriores, foi o método que demonstrou ser o mais adequado. Segundo o trabalho desenvolvido por Pires [16], as camadas depositadas por este método exibiam uma boa adesão ao suporte e apresentavam uma superfície branca, brilhante, macia e fácil de limpar. Pelo contrário, a deposição por serigrafia plana originava camadas cujo aspeto superficial e o grau de adesão ao suporte cerâmico não satisfaziam os requisitos necessários (eram bastante rugosas e a adesão ao suporte era insuficiente), apesar dos resultados obtidos para a fotodegradação serem relativamente bons.

O aerógrafo usado na deposição das camadas é do tipo mistura interna e ação simples; a tinta e o ar misturam-se no interior da pistola e só são libertados quando o gatilho é pressionado. A alimentação da tinta é efetuada por gravidade, com alimentação vertical. Assim, o aerógrafo é constituído por um copo na parte superior, onde é colocada a tinta, e de onde cai para o seu interior, sendo em seguida misturada com o ar. O esquema de funcionamento deste tipo aerógrafo é apresentado na Figura 6.

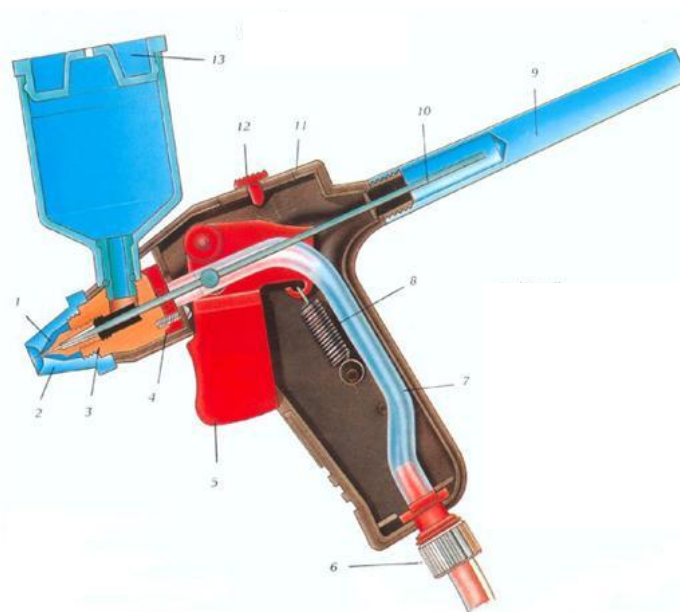


Figura 6: Esquema de funcionamento de um aerógrafo de ação simples. 1- Boquilha, 2- Cobertura da boquilha, 3- Câmara de ligação ar/tinta, 4- Guia da agulha, 5- Gatilho, 6- Entrada do ar, 7- Tubo interno do ar, 8- Mola do gatilho, 9- Tampa, 10- Agulha, 11- Corpo da pistola, 12- Regulador de disparo, 13- Depósito de tinta [36].

Na preparação da suspensão a pulverizar, para cada 10 g dos pós de Ti-W foram adicionados 10 ml de água destilada. A esta mistura foi ainda adicionado 0,05% de carboximetilcelulose (CMC) em massa, de para aumentar a sua viscosidade. A suspensão foi homogeneizada através da agitação num moinho de bolas, durante uma hora, com uma velocidade de rotação de 150 rpm.

As peças cerâmicas, de 10 × 10 cm, foram pulverizadas com cerca de 1,25 g de suspensão. A pulverização foi realizada à pressão de 1,3 bar e com um caudal aproximado de $190 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Após a pulverização as camadas foram secas numa estufa (60°C durante 24 horas) e calcinadas com o seguinte ciclo: gradiente de aquecimento de 10°C/min até atingir a temperatura máxima de 975°C; permanência à temperatura máxima durante três minutos e arrefecimento à taxa de 20°C/min.

2.3. Técnicas de caracterização

Os pós de titânia e as camadas depositadas sobre as peças cerâmicas foram caracterizados estrutural e fisicamente e avaliada a sua atividade fotocatalítica. As

técnicas envolvidas na caracterização dos pós e das camadas fotocatalíticas, encontram-se sintetizadas na.

tabela 3.

Tabela 3: Técnicas usadas na caracterização dos pós e das camadas e respetiva finalidade.

Técnica	DRX	UV-Vis	BET	SEM	Ângulo de contacto
Pós em suspensão	Composição mineralógica	Energia do Hiato de Bandas (eV)	Superfície específica (m ² .g ⁻¹)	Micro-estrutura	–
Camadas fotocatalíticas	Composição mineralógica	–	–	Micro-Estrutura Espessura da camada	Hidrofilia

2.3.1. Difração de Raios X (DRX)

De acordo com a sua estrutura interna, os sólidos podem ser cristalinos - quando as suas unidades estruturais apresentam um arranjo periódico tridimensional; ou amorfos - quando estas estão distribuídas aleatoriamente. A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos. Entre as diversas aplicações desta técnica neste trabalho será abordada a identificação das fases cristalinas presentes num dado material, neste caso, nos pós de titânia e nas camadas de Ti-W.

O arranjo periódico dos átomos, causa interferências construtivas responsáveis pelo padrão de difração característico, que surge quando um sólido cristalino é irradiado por um feixe de raios X de comprimento de onda conhecido. Quando o feixe de raios X colide com o sólido cristalino, é difratado e recolhido por um detetor que regista o ângulo entre o plano atómico e os feixes incidente e difratado.

Esta condição é expressa pela Lei de Bragg [34] que relaciona a distância que separa as camadas de átomos, o comprimento de onda da radiação X incidente e o ângulo de difração, apresentada pela equação 1:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde n é um número inteiro (correspondente à ordem de difração), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância entre planos cristalográficos e

θ é o ângulo que o raio incidente faz com os planos de reflexão, conforme é exemplificado na figura 7.

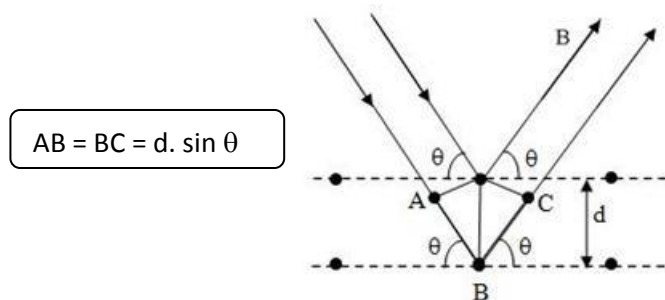


Figura 7: Esquema ilustrativo da difração de raios X e da equação de Bragg.

Como resultado, é gerado um difratograma que representa a intensidade de sinal (em contagens por segundo - CPS) em função do ângulo de incidência (2θ). Uma vez que os planos de difração e respectivas distâncias interplanares, as densidades dos átomos ao longo de cada plano cristalino e o padrão de difração por ela gerado, são características específicas e únicas de cada substância cristalina é possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra [34].

Para identificação por DRX das fases cristalinas presentes nos pós de titânia o equipamento utilizado foi um difratômetro *Rigaku Geigerflex D/max-Series* tendo as análises sido realizadas entre 10° e 80° (2θ).

2.3.2. Método da razão das intensidades de referência (RIR)

O método da razão das intensidades de referência é utilizado na semi-quantificação das fases cristalinas presentes numa amostra em que se assume a ausência de fase amorfa. Este método baseia-se na comparação das intensidades dos picos de difração da amostra com os da mistura de uma fase pura ou sintética, com uma quantidade conhecida. Esta comparação pode ser facilitada se as intensidades dos picos das diferentes fases forem normalizadas para uma escala comum, referenciando-as à intensidade de um pico de uma fase de referência. Os padrões de referência mais usados são o corundo, o quartzo e o óxido de zinco, tendo-se neste trabalho utilizado o corundo.

A razão das intensidades de referência (I/I_c) é definida como a razão entre o pico mais intenso de qualquer fase β e o pico mais intenso do corundo (α) numa mistura de 1:1 em massa, obtendo-se a equação 2 [37]:

$$RIR_{\alpha,\beta} = \left(\frac{I_{(h,k,l)\alpha}}{I_{(h,k,l)\beta}} \right) \left(\frac{I_{(h,k,l)\beta}^{rel}}{I_{(h,k,l)\alpha}^{rel}} \right) \left(\frac{X_{\beta}}{X_{\alpha}} \right) \quad (2)$$

onde X é proporção da respetiva fase I e I^{rel} são as intensidades relativas (normalizadas a 100%) das fases.

2.3.3. Espectroscopia de UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis é um método analítico muito utilizado na determinação qualitativa e quantitativa de compostos, e baseia-se na interação desses compostos com a radiação eletromagnética. Dessa interação podem ocorrer diferentes fenómenos óticos. Se o material é transparente parte da radiação eletromagnética é transmitida, a que se dá o nome de transmitância, e outra parte pode ser absorvida, a que se dá o nome de absorvância. Se o material é opaco a radiação pode ser refletida, fenómeno ótico denominado por refletância.

▪ Espectroscopia de absorvância

A espectroscopia UV/Vis baseia-se na medida da absorvância e/ou transmitância da radiação eletromagnética nos comprimentos de onda entre o ultravioleta (UV) e o infravermelho.

A distribuição da intensidade da radiação eletromagnética em função do seu comprimento de onda é apresentada no espectro eletromagnético da Figura 8, estando a região do visível entre os 380 e os 800 nm.

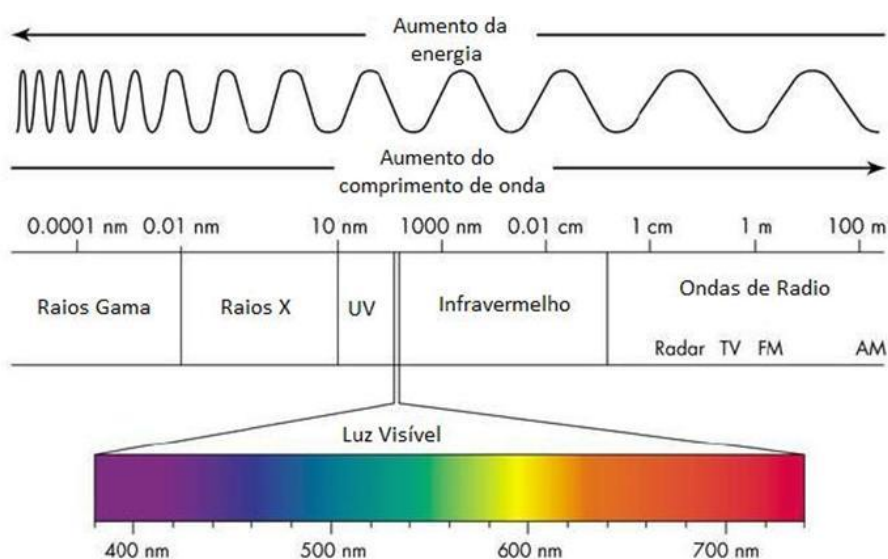


Figura 8: espectro eletromagnético [38].

Os instrumentos que registam os valores da absorvância ou da transmitância, de um determinado composto, em função do comprimento de onda, denominam-se espectrofotômetros. Neste trabalho utilizou-se um espectrofotômetro de UV/Vis *Shimadzu UV-3100* de feixe duplo para a determinação da absorvância das amostras. A água destilada foi utilizada como material de referência.

O princípio de funcionamento desta técnica consiste na passagem de um feixe de luz monocromática, de um comprimento de onda λ , através de uma solução. A quantidade de luz absorvida pela solução é dada pela diferença entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente. Neste processo a radiação monocromática passa através de um prisma ótico que a separa nos diferentes comprimentos de onda (figura 9). A amostra a analisar e a referência (branco, neste caso água destilada) são colocadas em duas células de quartzo (visto que o quartzo não absorve a radiação UV). Nos espectrofotômetros de feixe duplo formam-se dois feixes de radiação: um atravessa a solução de referência até ao recetor, e o outro a amostra também até ao recetor. Assim, é detetada e registada a quantidade de luz absorvida pela amostra e pela referência, para cada comprimento de onda originando o espectro de absorção. Este é característico para cada espécie química pelo que é possível a identificar a espécie química a partir do seu espectro de absorção - método qualitativo [39, 40].

O funcionamento interno de um espectrofotômetro encontra-se esquematizado na figura 9.

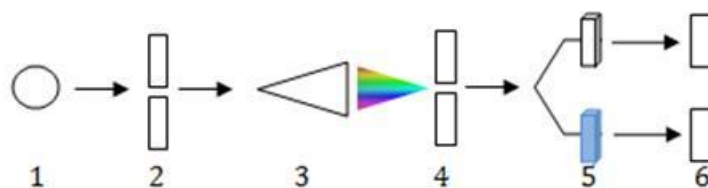


Figura 9: Esquema do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis. 1- Fonte da radiação, 2-Fenda de entrada, 3- Prisma para dispersão da radiação, 4- Fenda de saída, 5- Célula de quartzo com 1cm de largura onde é colocada a amostra em estudo ($\approx 0,50$ mL), 6- Detetor.

Este método é também quantitativo, pois é possível determinar a concentração da amostra, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância. Esta relação é dada pela *Lei de Lambert-Beer* [39], apresentada na equação 2:

$$A = \epsilon \times l \times C \quad (3)$$

onde A é a absorvância, ϵ é a absortividade molecular ou coeficiente de extinção ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l é o caminho ótico percorrido (cm) e C a concentração da substância na amostra ($mol \cdot L^{-1}$).

A absorvância é descrita pela equação 3 [39]:

$$A = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (4)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e I é a intensidade da radiação transmitida.

A equação de *Lambert-Beer* mostra que a absorvância da amostra é diretamente proporcional à concentração da substância e ao caminho ótico percorrido pela luz na amostra, conforme é demonstrado nas figura 10 e figura 11.

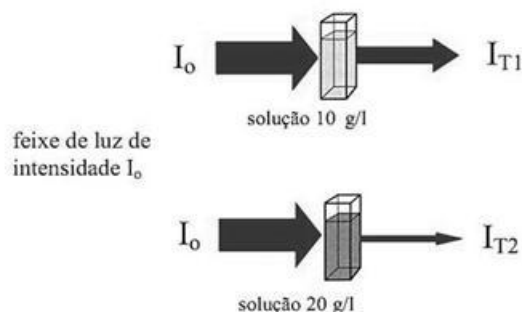


Figura 10: Relação entre a concentração de uma solução e a luz absorvida: a absorção da luz é tanto maior quanto mais concentrada for a solução por ela atravessada [40].

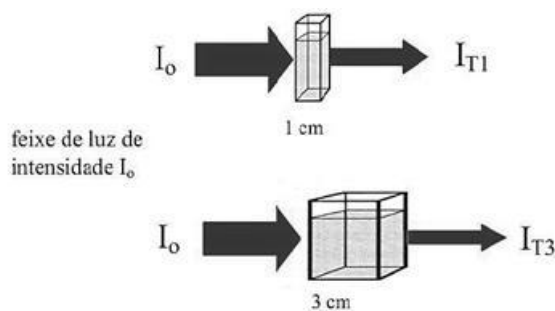


Figura 11: Relação entre a distância percorrida pelo feixe luminoso e a luz absorvida por uma solução: a absorção da luz é tanto maior quanto maior for a distância percorrida pelo feixe luminoso através das amostras [40].

▪ Espectroscopia de refletância difusa

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma superfície opaca podem ocorrer diferentes fenômenos óticos, entre os quais a reflexão. Depois da interação da

radiação eletromagnética com o material opaco, a radiação é refletida em várias direções.

Através da espectroscopia de refletância podem-se obter informações sobre a natureza química das amostras opacas. A representação da refletância versus o comprimento de onda da radiação fornece informação sobre a fração da energia radiante incidente que foi refletida [41].

A espectroscopia de refletância foi utilizada para determinar os valores do hiato de bandas dos pós. Para isso, mediu-se a refletância de cada um dos pós preparados e à sua representação gráfica aplicou-se o método da primeira derivada, conforme será detalhadamente explicado no Capítulo III – Resultados e discussão. O aparelho usado foi um espectrofotômetro de UV/Vis *Shimadzu UV-310*, no intervalo entre 200 e 800 nm, e utilizou-se o BaSO₄ como referência.

2.3.4. Área superficial específica (BET)

O BET (*Brunauer, Emmett e Teller*) é uma metodologia utilizada para a determinação da área superficial específica de um material. O procedimento consiste na adsorção de um gás, normalmente o azoto, uma vez que é um gás inerte, com moléculas de tamanho bem definido, encontra-se disponível com elevada pureza e tem um custo razoável.

A amostra é desgaseificada, por vácuo, e imersa, dentro de um tubo de ensaio, num banho de azoto líquido arrefecido a -200°C. A amostra fica pronta para atrair as moléculas do gás condensado que cobrem totalmente a sua superfície e os seus poros. Regista-se a quantidade de gás adsorvido da amostra resultante, valor esse que permite calcular a área superficial específica total da amostra, que é dada em m²/g [42].

2.3.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

O microscópio eletrónico de varrimento (em inglês *Scanning Electron Microscope* – SEM) permite observar materiais orgânicos ou inorgânicos, numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (µm), devido à sua grande profundidade de campo, apresentando um elevado poder de ampliação (de 10 a 80000 ×) e de resolução (> 5 Å).

No SEM a área da amostra é irradiada por um feixe de eletrões altamente energético que varre a área selecionada, formando a imagem. Os tipos de sinal produzidos pela interação entre o feixe de eletrões e a amostra incluem os eletrões secundários, os eletrões retrodifundidos, os eletrões *Auger*, os raios X característicos e

outros fótons de variadas energias que são captados por detetores apropriados. Os detetores convertem estes sinais em sinais elétricos que, ao terem intensidades variáveis, modulam a intensidade do feixe de elétrons que forma a imagem.

Os sinais mais importantes para a formação da imagem do SEM são dados pelos elétrons secundários e pelos elétrons retrodifundidos, porque interagem na zona superficial da amostra fornecendo a topografia da superfície. Devido à grande profundidade de campo do SEM, este apresenta ainda capacidade para obter imagens tridimensionais.

A intensidade da emissão envolvida neste processo depende da natureza química da amostra. Os metais, dado que possuem elétrons fracamente ligados, emitem melhor que as substâncias que possuem elétrons mais fortemente ligados, sendo esse o caso em estudo. Assim, é necessário cobrir a amostra a observar com uma fina camada de um material condutor [34, 43].

Na caracterização morfológica e microestrutural dos pós de titânia foi usado um microscópico *Hitachi SU 70*, que opera a 15 kV. As amostras dos pós de titânia a analisar foram colocadas numa fita adesiva de carbono previamente colada no porta-amostras. Como material condutor, foi depositada sobre os pós, uma fina camada de carbono na forma de grafite.

2.3.6. Ângulo de Contacto

O formato que uma gota de líquido assume quando em contacto com uma superfície sólida depende do ângulo θ que a gota de líquido faz com a superfície sólida, podendo ocorrer três situações distintas:

- O líquido molha completamente a superfície – situação que ocorre quando $\theta = 0^\circ$ porque a nova superfície criada possui energia de superfície (γ) menor do que a superfície original sólido-gás, isto é, $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$ (Figura 12 a);
- O líquido molha parcialmente a superfície – situação que ocorre quando $0^\circ < \theta < 90^\circ$ (Figura 12 b). Neste caso $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta$;
- O líquido não molha a superfície – situação que ocorre quando $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$. Neste caso $\gamma_{SV} + \gamma_{LV} < \gamma_{SL}$ (Figura 12 c) [44].

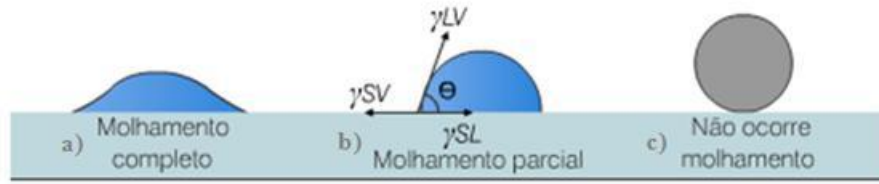


Figura 12: Formatos que uma gota de líquido pode assumir quando em contacto com uma superfície [44].

Assim, o ângulo de contacto pode ser definido como o ângulo entre a superfície sólida e a tangente à curvatura da gota (Figura 12 b), passando através do ponto triplo atmosfera-líquido-sólido [45].

Neste trabalho, foi medido o ângulo de contacto das peças cerâmicas revestidas com a camada fotocatalítica. Para cada peça, a medição do ângulo de contacto foi realizada antes e após exposição à radiação UV durante 4 horas. Foi ainda determinado o ângulo de contacto de uma numa peça cerâmica sem camada fotocatalítica.

O equipamento utilizado foi o *Dataphysics Contact Angle System OCA*. As medições foram realizadas à temperatura ambiente ($\approx 23,5^\circ\text{C}$) e utilizou-se, como fase líquida, água destilada a qual foi depositada, gota a gota, ($V_{\text{dose}} = 1 \mu\text{L}$), com auxílio de uma seringa. A queda da gota de água foi captada por uma câmara de vídeo. O ângulo de contacto foi determinado a partir de um *software* que, a partir da imagem captada, identifica a gota sobre o substrato e utiliza uma aproximação à equação de *Laplace-Young*, para determinar o ângulo de contacto. O valor do ângulo de contacto correspondente à média das cinco medições realizadas para cada peça.

A equação de *Laplace-Young* [46] é apresentada a seguir:

$$(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) - 2H \cdot \gamma_{\text{VL}} = 0 \quad (5)$$

onde P_{int} é a pressão no interior da gota de líquido; P_{ext} a pressão do exterior da gota de líquido; H a curvatura da interface e γ_{VL} a energia superficial específica da interface vapor/líquido.

2.4. Estudos de fotodegradação

A caracterização dos pós, sob o ponto de vista fotocatalítico, envolveu apenas materiais que formaram solução sólida, isto é, após a dopagem do TiO_2 com WO_3 , mantiveram a estrutura cristalina do TiO_2 . Para a apreciação da atividade fotocatalítica,

os pós em análise foram colocados em suspensão, numa solução aquosa corada de azul de metileno (Figura 13), preparada em laboratório.

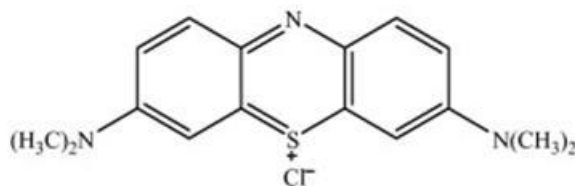


Figura 13: Estrutura química da molécula do corante azul de metileno [47].

Os pós que apresentaram maior atividade fotocatalítica em suspensão foram preparados para posteriormente serem aplicados sobre peças cerâmicas, para as quais foi também estudada a atividade fotocatalítica.

2.4.1. Pós em suspensão

As soluções coradas, para o estudo da atividade fotodegradativa dos pós em suspensão, foram preparadas com o corante azul de metileno, com uma concentração de 10 ppm, em água destilada.

A concentração da solução do corante azul de metileno foi verificada pela equação de *Lambert-Beer* (equação 3), para um comprimento de onda $\lambda=665$ nm e para um percurso ótico $l=1$ cm tendo-se obtido a curva apresentada na Figura 14.

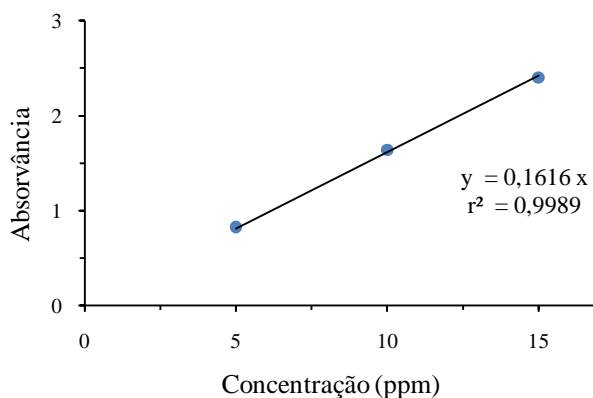


Figura 14: Curva de calibração da concentração da solução de azul de metileno.

A 1 L de solução de azul de metileno, adicionou-se 0,50 g de cada um dos pós em estudo. Os pós em suspensão foram expostos à radiação visível e UV durante 300 minutos. Para avaliação da capacidade fotodegradativa dos pós foram recolhidas sete amostras ($\approx 0,50$ mL) durante os 300 minutos de ensaio. As tomas foram efetuadas aos

0 min. (antes da adição do TiO_2 e sem exposição à radiação) e aos 30, 60, 120, 180, 240 e 300 min. (após adição do TiO_2 e exposição à radiação Vis ou UV).

A avaliação da fotoatividade dos pós em estudo foi realizada num fotorreator cuja representação esquemática se encontra patente na figura 15. Este é constituído por: (i) uma placa de agitação magnética (para manter o pó em suspensão); (ii) um copo em vidro de borossilicato (uma vez que este material é transparente à radiação UV- ver Figura 16) com capacidade para 1 L de solução, onde é colocada a solução corada e o pó de titânia em suspensão; e (iii) duas lâmpadas laterais com radiação na região do Vis ou do UV.

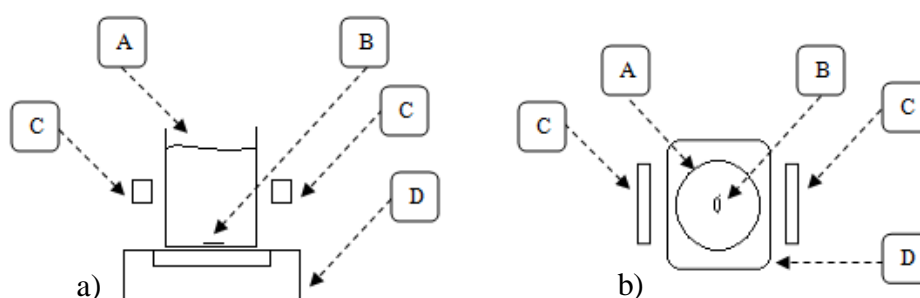


Figura 15: Esquema da montagem experimental usada nos testes de fotodegradação das soluções de azul de metileno, com os pós de titânia em suspensão a) vista frontal e b) vista superior. A- recipiente cilíndrico (*becker*) em vidro de borossilicato com 1L de solução de corante onde são colocados os pós de titânia em suspensão, B- ímã, C- lâmpadas com radiação na região do Vis ou do UV, D- placa de agitação magnética.

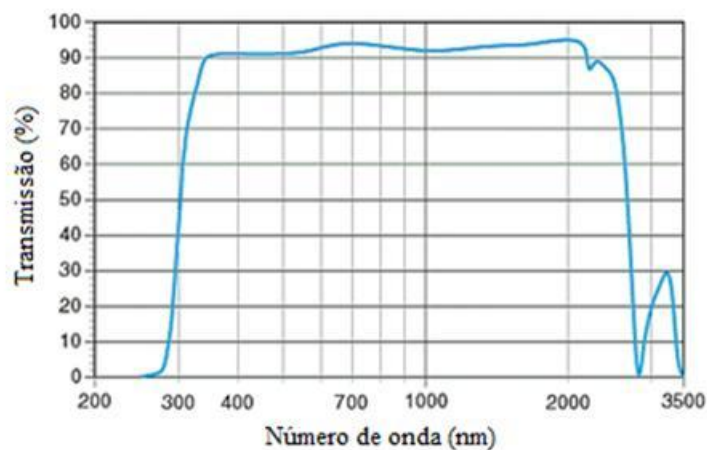


Figura 16: Espectro de transmissão UV/Vis/NIR (espectroscopia no Infravermelho Próximo - do inglês *Near-Infrared Spectroscopy*) do vidro de borossilicato. Na região do UV (λ entre 365 e 400 nm) é absorvida menos de 10% da radiação.

As lâmpadas usadas nestes ensaios, que emitem radiação na região do visível são da marca *Philips* e têm uma potência de 9W; as que emitem radiação na região do UV

são lâmpadas germicidas *Philips Master* também com uma potência de 9W. As curvas de emissão de ambas as lâmpadas são apresentadas na figura 17 e os valores radiométricos correspondentes são apresentados na tabela 4.

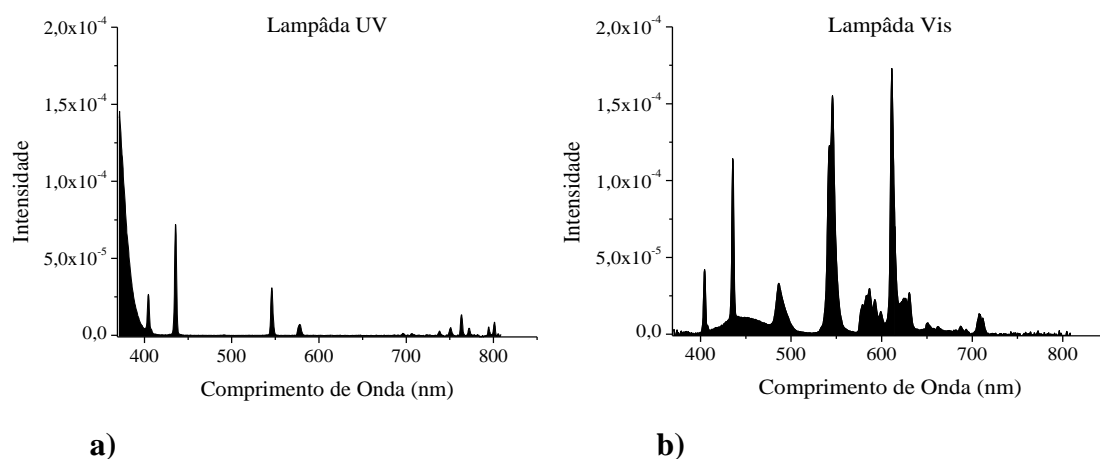


Figura 17: Curvas de emissão das lâmpadas com radiação a) na região do UV e b) na região do Vis.

Tabela 4: Parâmetros radiométricos das lâmpadas utilizadas.

Lâmpada	Radiância (W/m ²)	
	Vis	UV
Visível	50	600×10^{-3}
UV	-	13

A fotodegradação da solução foi quantificada pela medição da absorvância das amostras recolhidas ao longo dos 300 min. de ensaio, num espectrofotômetro de UV/Vis *Shimadzu UV-3100* de feixe duplo, usando água destilada como referência. As medidas foram efetuadas a 665 nm, sendo esse o comprimento de onda em que o corante azul de metileno apresenta a absorvância máxima conforme é demonstrado na figura 18 [48].

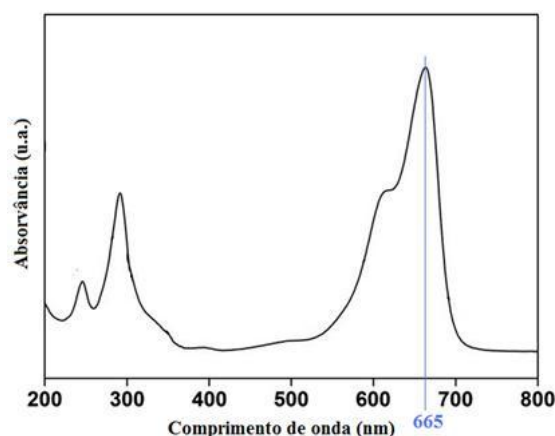


Figura 18: Espectro de absorção de uma solução de azul de metileno.

2.4.2. Camadas fotocatalíticas

A quantificação da fotoatividade das camadas depositadas foi realizada num fotorreator, representado na Figura 19 e na Figura 20. Este é constituído por uma bomba de aquário, utilizado para a movimentação da solução corada; por um recipiente com capacidade para 3L de solução, onde é colocada a bomba, as duas peças cerâmicas (10×10 cm) e a solução corada; por duas lâmpadas com radiação na região do Vis ou do UV que incidem sobre as camadas fotocatalíticas; e por uma tampa de vidro de borossilicato.

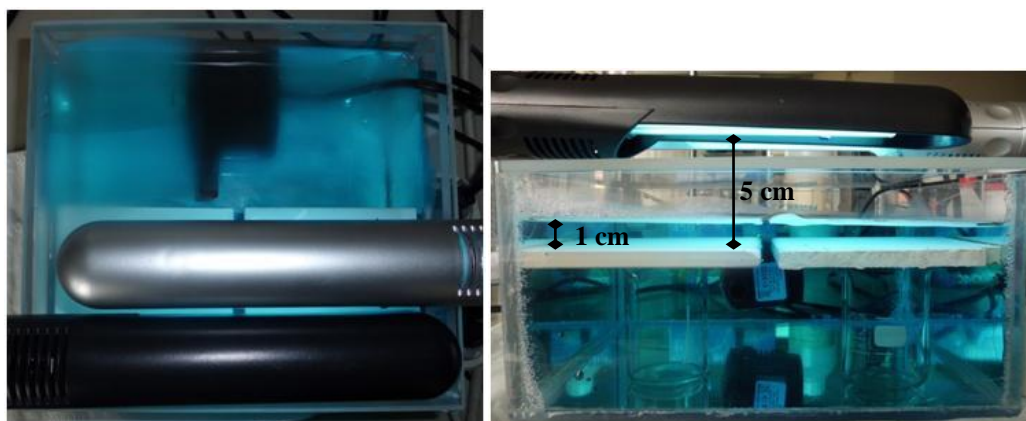


Figura 19: Reator usado no estudo da fotoatividade das camadas fotocatalíticas das peças cerâmicas.

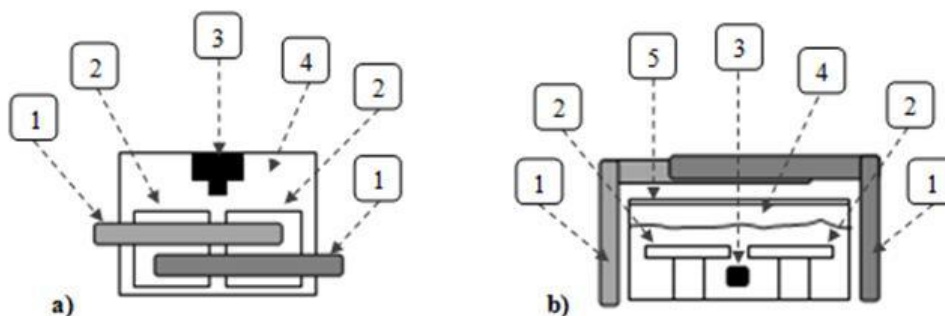


Figura 20: Esquema da montagem do reator usado nos testes de fotodegradação das soluções de azul de metileno pela ação das camadas fotocatalíticas das peças cerâmicas a) vista superior e b) vista frontal. 1- Lâmpadas (Vis ou UV), 2- peças cerâmicas (10×10 cm), 3- bomba de aquário para a movimentação da solução corada, 4- recipiente onde é colocada a solução corada, 5- tampa em vidro borossilicato.

No estudo da atividade fotocatalítica das camadas foram preparados 3 L de solução de azul de metileno com uma concentração de 1 ppm. As camadas fotocatalíticas das peças cerâmicas foram expostas à radiação visível e UV (foram usadas as mesmas lâmpadas que no estudo dos pós em suspensão) durante 30 horas tendo sido recolhidas nove amostras ($\approx 0,50$ mL). A solução corada foi colocada no recipiente, conforme é apresentado na Figura 19 e Figura 20 (número 4) e foi agitada pela bomba durante cerca de 30 min., para garantir a homogeneidade da solução de azul de metileno. Após a agitação da mistura, foi recolhida a primeira amostra (t_0). Em seguida, as peças cerâmicas (10 × 10 cm) foram colocadas dentro do reator ficando totalmente mergulhadas na solução corada. Ligam-se então as lâmpadas (Vis ou UV). As amostras seguintes foram recolhidas aos 120, 240, 360, 480, 1440, 1560, 1680 e 1800 min. (30 horas) de reação.

Capítulo III

3. Resultados e discussão

3.1. Pós preparados por reação do estado sólido

Os resultados obtidos, nomeadamente as fases cristalinas presentes, a energia do hiato de bandas, a superfície específica, de todos os pós de titânia em estudo encontram-se patentes na tabela 5.

Tabela 5: Composição mineralógica, valores do hiato de bandas e da superfície específica dos pós de titânia. Legenda: A- *Aldrich*; AW- *Aldrich* dopado com Tungsténio; K- *Kronos*; KW- *Kronos* dopado com Tungsténio; D- *Degussa P-25*; DW- *Degussa P-25* dopada com Tungsténio; 0,01/0,025/0,025 - Número de moles de WO₃ por unidades de TiO₂; 500/700/900 – Temperatura máxima de calcinação em °C; 2h/4h – Tempo de permanência dos pós à temperatura máxima; * - Valores desprezados por serem muito baixos; ** - Considerando que não existe fase amorfa.

Amostra	Composição Mineralógica (% em massa)			Hiato de bandas (eV)			Superfície Específica (m ² .g ⁻¹)
	Anatase	Rutilo	WO ₃	Anatase	Rutilo	WO ₃	
<i>Aldrich</i>	100,0	–	–	3,28	–	–	9,5
A_500_2h	100,0	–	–	3,28	–	–	9,5
AW0,01_500_2h	98,4	–	1,6	3,30	–	2,80	–
AW0,025_500_2h	95,7	–	4,3	3,31	–	2,78	–
AW0,05_500_2h	91,0	–	9,0	3,33	–	2,77	–
A_700_2h	100,0	–	–	3,29	–	–	–
AW0,01_700_2h	99,1	–	0,9	3,30	–	*	–
AW0,025_700_2h	96,2	–	3,8	3,31	–	2,78	–
AW0,05_700_2h	92,1	–	7,9	3,33	–	2,77	–
A_900_2h	100,0	–	–	3,30	–	–	7,9
AW0,01_900_2h	97,7	1,4	0,9	3,32	3,14	*	3,6
AW0,025_900_2h	95,2	0,9	3,9	3,31	3,12	2,80	–
AW0,05_900_2h	89,1	1,8	9,2	3,32	3,10	2,79	–
A_900_4h	100,0	–	–	3,29	–	–	6,7
AW0,01_900_4h	71,3	27,9	0,8	3,33	3,07	*	1,9
<i>Kronos</i>	100,0	–	–	3,29	–	–	8,7
K_900_4h	100,0	–	–	3,29	–	–	6,0
KW0,01_900_4h	79,2	19,4	1,4	3,35	3,08	*	3,9
KW0,025_900_4h	79,3	16,4	4,3	3,34	3,10	2,81	–
KW0,05_900_4h	77,7	12,4	9,9	3,35	3,11	2,80	–
<i>Degussa P-25</i>	86,4**	13,6**	–	3,36	3,11	–	52,5
D_900_4h	–	100	–	–	3,03	–	2,0
DW0,01_900_4h	8,0	92,0	–	3,36	3,07	–	10,5

Capítulo III – Resultados e Discussão

A título de exemplo, será apresentado o procedimento utilizado na determinação da composição mineralógica e dos valores do hiato de bandas da amostra KW0,01_900_4h. Na obtenção de todos os restantes valores foi seguido o mesmo raciocínio.

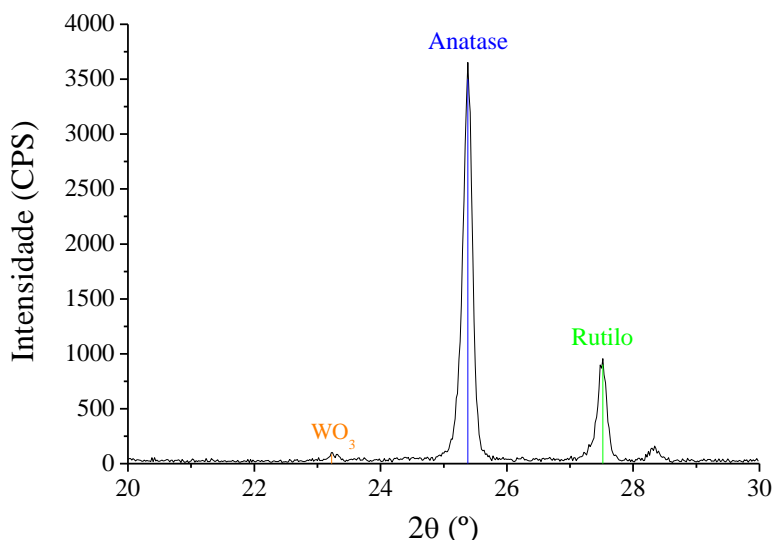


Figura 21: Difratograma da titânia *Kronos* dopada com 0,01 mol de WO_3 , após calcinação a 900°C durante 4h (KW_0,01_900_4h).

Tabela 6: Valores correspondentes ao difratograma do gráfico da Figura 21 (amostra KW_0,01_900_4h).

Legenda: θ – ângulo de difração dos raios X; d – distância entre planos cristalográficos; H – altura do pico; A – área do pico; FWHM – largura do pico a meia altura.

2θ (°)	d (Å)	Altura (CPS)	Área	FWHM (°)
23,224	38,269	80	1070	0,227
25,381	35,064	3611	34896	0,164
27,518	32,387	923	8775	0,162
28,337	31,469	132	1191	0,153

Os valores expressos na tabela 6 foram retirados do difratograma da Figura 21. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi obtida pela comparação do difratograma com os padrões difratométricos das fases individuais disponibilizados pelos arquivos PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS – *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

Assim, verifica-se que o pico $2\theta = 25,381^\circ$ corresponde ao pico mais intenso da fase cristalina anatase; o pico $2\theta = 27,518^\circ$ corresponde ao pico mais de maior intensidade da fase cristalina rutilo e que o pico $2\theta=23,224^\circ$ corresponde ao pico mais intenso da fase cristalina do WO_3 . Deste modo, as fases cristalinas presentes nesta amostra são a anatase, o rutilo e o WO_3 . Para a quantificação de cada uma delas foi aplicado o método da Razão das Intensidades de Referência (RIR), conforme se apresenta nos cálculos que se seguem:

$$I_{(\text{Anatase})} = \text{Altura} \times \text{FWHM} = 3611 \times 0,164 = 592,20$$

$$I_{(\text{Rutilo})} = \text{Altura} \times \text{FWHM} = 923 \times 0,162 = 149,53$$

$$I_{(\text{WO}_3)} = \text{Altura} \times \text{FWHM} = 80 \times 0,227 = 18,16$$

$$I_{\text{Anatase}} / I_{\text{cor}} = 592,20 / 3,3^{(1)} = 179,5 \Rightarrow A (\%) = 79,2\% \text{ em massa}$$

$$I_{\text{Rutilo}} / I_{\text{cor}} = 149,52 / 3,4^{(2)} = 44,0 \Rightarrow R (\%) = 19,4\% \text{ em massa}$$

$$I_{\text{WO}_3} / I_{\text{cor}} = 18,16 / 5,72^{(3)} = 3,2 \Rightarrow \text{WO}_3 (\%) = 1,4\% \text{ em massa}$$

⁽¹⁾ – Valor adotado do arquivo 21-1272 do PDF-ICDD;

⁽²⁾ – Valor adotado do arquivo 21-1276 do PDF-ICDD;

⁽³⁾ – Valor adotado do arquivo 32-1395 do PDF-ICDD.

A razão I/I_{cor} é a razão entre a intensidade integrada e o pico mais intenso de corundo (usado como padrão de referência).

A partir dos valores da refletância da amostra KW0,01_900_4h, apresentada na Figura 22, obtém-se a curva da primeira derivada, apresentada na Figura 23. As curvas da primeira derivada foram ajustadas a funções gaussianas e foram calculados os valores do hiato de bandas das fases cristalinas de cada amostra.

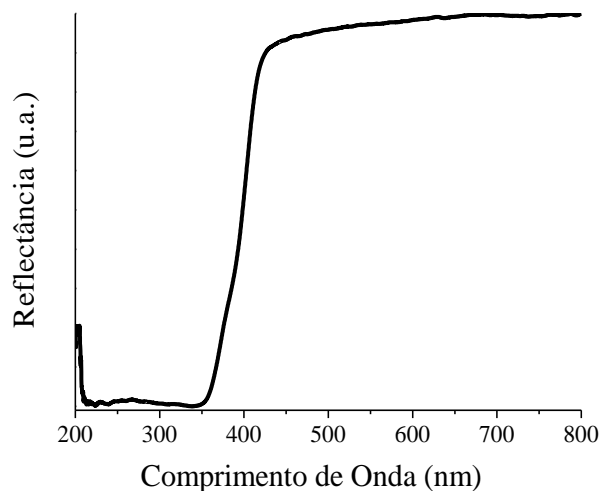


Figura 22: Curva da refletância da amostra KW0,01_900_4h.

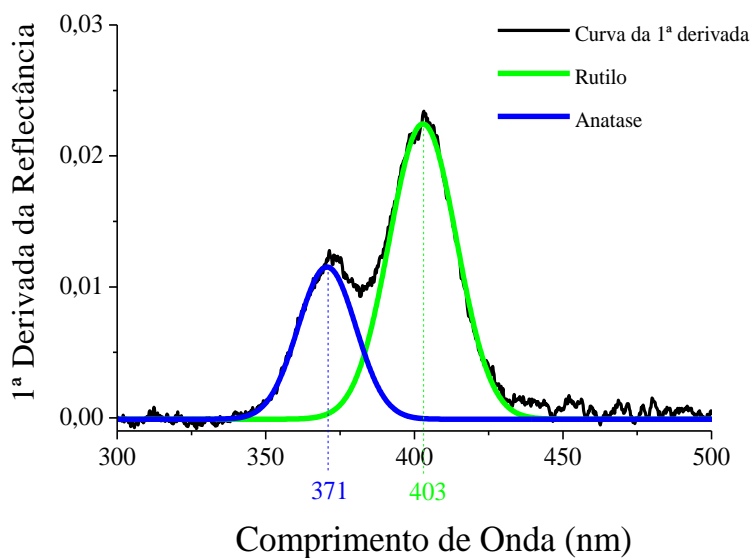


Figura 23: Primeira derivada da curva da refletância da amostra KW0,01_900_4h e os picos correspondentes ao hiato de bandas da anatase e do rutilo.

O hiato de bandas da anatase e do rutilo corresponde, aproximadamente, ao comprimento de onda de 388 nm e de 413 nm, respectivamente. Neste caso, o hiato de bandas da anatase observa-se aos 371 nm e o do rutilo aos 403 nm (Figura 23). Para converter o valor do hiato de bandas de ambas as fases cristalinas da amostra em energia (eV) [49], recorreu-se à equação 4:

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (6)$$

Assim, após a realização do mesmo cálculo para todas as amostras, pode-se concluir que as amostras que apresentam solução sólida são as demarcadas com linha azul na Tabela 5 (AW0,01_700_2h, AW_0,01_900_2h AW_0,01_900_4h, KW_0,01_900_4h e DW_0,01_900_4h) uma vez que, após a dopagem com WO_3 , mantiveram a estrutura cristalina do TiO_2 . Deste modo, a atividade fotocatalítica foi estudada apenas nestas amostras (soluções sólidas), e para os pós não dopados (realçados com fundo azul, (Tabela 5) que serão tidos em conta, como valores de referência, para verificar se a dopagem afeta a atividade fotocatalítica do material.

a) Caracterização microestrutural

Realizou-se a caracterização microestrutural por SEM, de amostras de titânias comerciais (*Degussa P-25*, *Aldrich* e *Kronos*) calcinadas a 900°C e das titânias dopadas com WO_3 calcinadas a 900°C , a fim de se compreender as alterações microestruturais resultantes da dopagem. As imagens captadas no SEM para as amostras D_900_4h, DW0,01_900_4h, A_900_4h, AW_0,01_900_4h, K_900_4h e KW_900_4h são apresentadas na Figura 24.

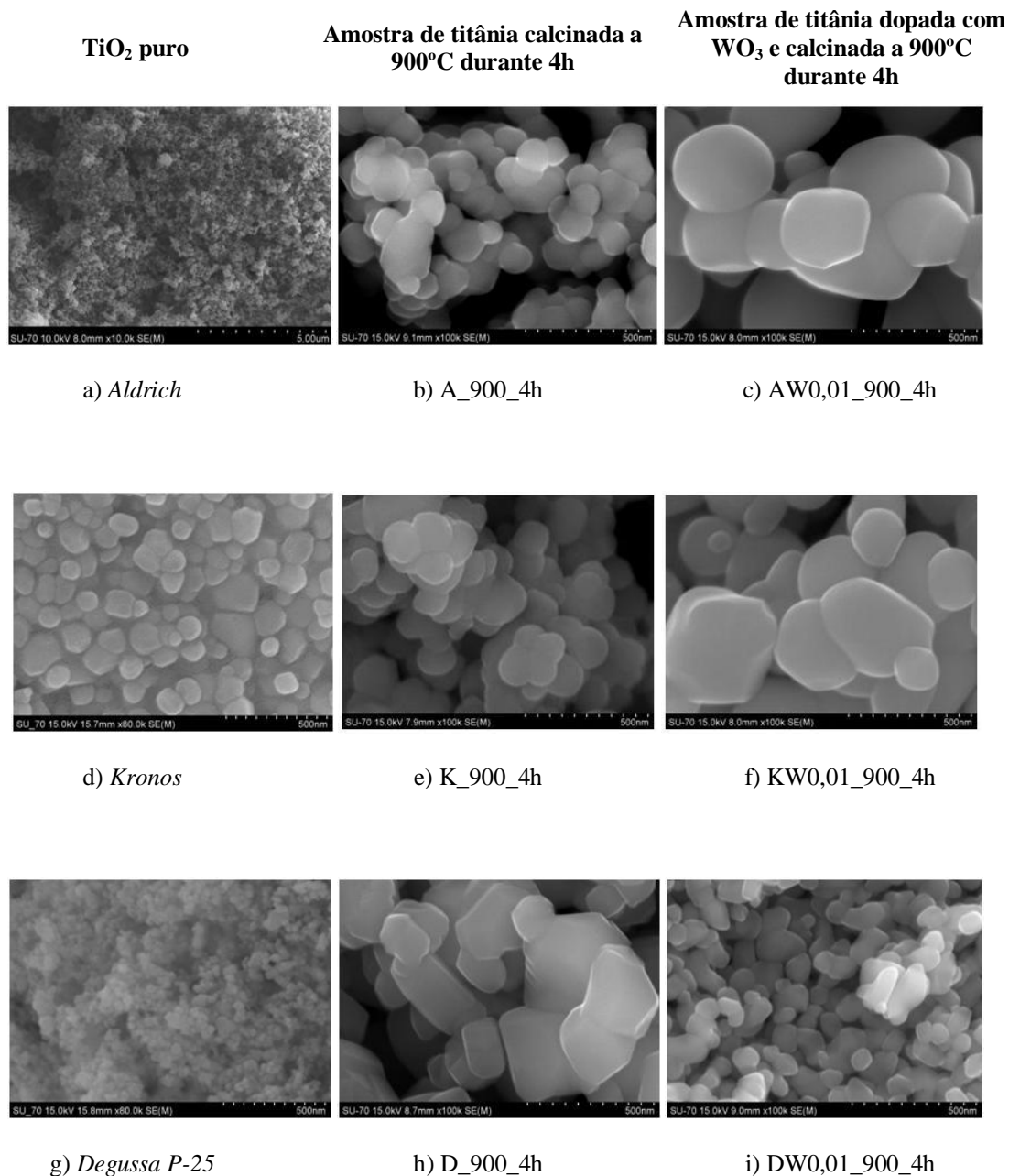


Figura 24: Micrografias, obtidas por SEM, que ilustram a influência da dopagem dos pós de TiO₂.

Analisado a Figura 24 observa-se, para todas as titânias puras, um aumento considerável do tamanho das partículas após calcinação. Para as titânias dopadas, a *Aldrich* e a *Kronos* apresentam um aumento muito significativo do tamanho das suas partículas; a *Degussa P-25* exibe um crescimento muito menor. Visto que a *Degussa P-25* é a única titânia que possui ambas as fases (anatase e rutilo), enquanto a *Aldrich* e a *Kronos* apresentam apenas anatase, pode concluir-se que o rutilo inibe o crescimento das partículas durante a calcinação da titânia dopada.

b) Estudo da atividade fotocatalítica dos pós em suspensão

▪ Fotólise do azul de metileno

Antes do estudo da atividade fotocatalítica dos pós em suspensão, foi determinada a fotólise do corante azul de metileno sob radiação UV. O tempo de exposição da solução à radiação UV foi definido em função dos resultados que iam sendo obtidos, isto é, o ensaio terminou quando se observou a estabilização dos valores da absorvância. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7 e na Figura 25.

Tabela 7: Dados relativos à fotólise do corante azul de metileno, sob radiação UV.

t	Tempo (min.)	Abs	Conc (ppm)	ξ (%)
t ₀	0	2,752	17,03	0
t ₁	30	2,817	17,43	-2
t ₂	150	2,76	17,08	0
t ₃	270	2,863	17,72	-4
t ₄	330	2,775	17,17	-1

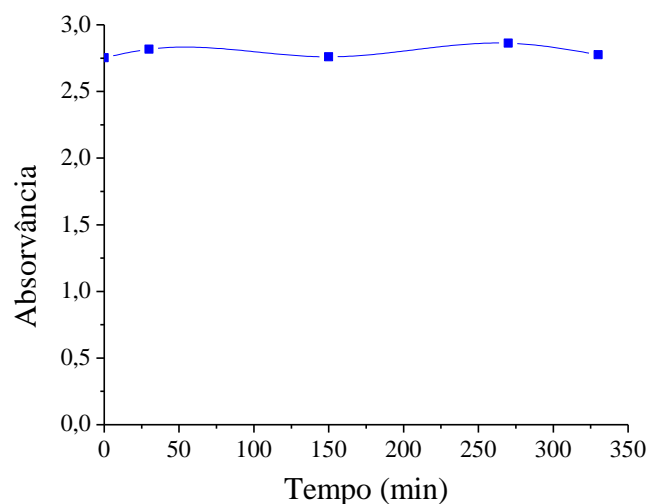


Figura 25: Fotólise do corante azul de metileno, sob radiação UV.

A análise dos resultados obtidos permite concluir que a radiação UV, por si só, não é suficiente para degradar o corante azul de metileno, ou seja, que não ocorre a fotólise.

▪ **Adsorção**

A adsorção do corante pelas partículas de titânia também foi quantificada. Também neste caso o tempo de reação foi definido em função dos resultados que iam sendo obtidos, isto é, a reação terminou quando se observou uma estabilização dos valores da absorvância. Os resultados obtidos neste ensaio encontram-se na Tabela 8 e na Figura 26.

Tabela 8: Dados relativos à adsorção do corante pela titânia.

t	Tempo (min.)	Abs	Conc. (ppm)	ξ (%)
t_0	0	2,6	16,1	0
t_1	30	2,3	13,9	13
t_2	60	2,2	13,5	16
t_3	90	2,3	14,0	13
t_4	120	2,2	13,8	14

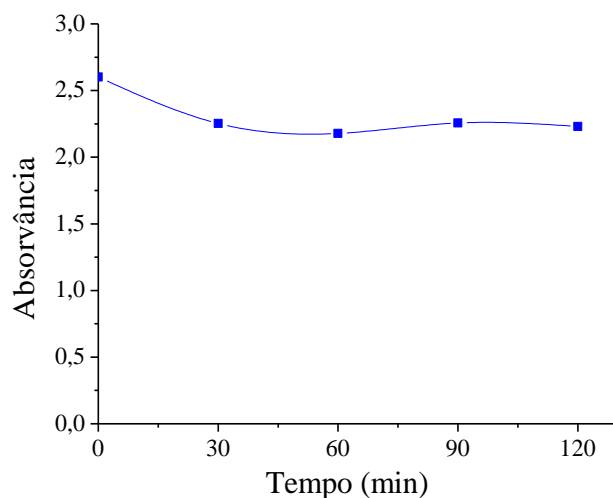


Figura 26: Adsorção dos pós de titânia.

Pela análise dos resultados obtidos, pode concluir-se que os pós de titânia adsorvem apenas nos primeiros 30 min. de reação, sendo esta de cerca de 16 %. Assim, nas reações de fotocatalise realizadas no presente trabalho, a luz só é acesa após 30 min. de permanência dos pós de titânia no reator.

▪ **Fotocatálise**

Nos anexos 1 e 2 são apresentados os resultados detalhados obtidos sob radiação Vis (Anexo 1) e radiação UV (Anexo 2) e os respectivos cálculos ao longo do tempo de reação. A constante de velocidade aparente de reação (K_{app}), foi determinada para quantificar a cinética da reação, excluindo o período de adsorção. A equação da cinética de primeira ordem é dada pela equação 7 [50]:

$$\ln C_0/C = K_{app} \times t \quad (7)$$

onde C é a concentração da solução no tempo t, C_0 é a concentração inicial no tempo t_0 e t é o tempo de reação, excluindo o período da adsorção. As variações do $\ln(C_0/C)$ em função do tempo de exposição à radiação, Vis ou UV, são também apresentadas em anexo (Anexos 1 e 2).

Foram ainda calculados os tempos de meia vida, sendo este um conceito muito útil para as reações de primeira ordem, visto estar diretamente relacionado com a constante de velocidade, dando uma ideia da velocidade de reação melhor que a própria constante de velocidade. A meia-vida de uma reação é o tempo necessário para que a concentração do reagente se reduza à metade do seu valor inicial. Numa reação de primeira ordem, o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) é calculado segundo a equação 8 [51]:

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_{app} \quad (8)$$

Os resultados obtidos para as constantes de velocidade aparente e os tempos de meia vida são apresentados na Tabela 9.

Capítulo III – Resultados e Discussão

Tabela 9: Constante de velocidade aparente de reação (K_{app}) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) dos pós de titânia preparados pelo método de reação do estado sólido, durante 270 min. de reação de fotocatalise, sob ação da radiação visível e UV. Legenda: r^2 - coeficientes de correlação; * - Não seguem uma cinética de 1ª ordem.

Radiação Visível				Radiação UV			
Amostra	K_{app} (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)	Amostra	K_{app} (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)
<i>Aldrich</i>	0,0007	0,8762	990	<i>Aldrich</i>	0,0030	0,8891	231
<i>A_900_4h</i>	0,0006	0,9790	1155	<i>A_900_4h</i>	0,0033	0,8660	210
<i>AW0,01_900_4h</i>	*	-	-	<i>AW0,01_900_4h</i>	0,0009	0,9655	770
<i>Kronos</i>	*	-	-	<i>Kronos</i>	0,0038	0,8986	182
<i>K_900_4h</i>	0,0012	0,8822	578	<i>K_900_4h</i>	0,0028	0,9016	248
<i>KW0,01_900_4h</i>	*	-	-	<i>KW0,01_900_4h</i>	0,0008	0,9563	866
<i>Degussa P-25</i>	*	-	-	<i>Degussa P-25</i>	0,0174	0,8959	40
<i>D_900_4h</i>	*	-	-	<i>D_900_4h</i>	0,0021	0,9761	330
<i>DW0,01_900_4h</i>	0,0003	0,8663	2310	<i>DW0,01_900_4h</i>	0,0009	0,9518	770

Nos ensaios de estudo da atividade fotocatalítica sob ação da radiação visível, observou-se que apenas quatro das amostras seguem uma cinética de primeira ordem: *Aldrich*, *A_900_4h*, *K_900_4h* e *DW0,01_900_4h*. Pelo contrário, sob ação da radiação UV, todos os pós seguem uma cinética de primeira ordem. A amostra que apresentou maior velocidade aparente de reação sob ação da radiação visível foi a *K_900_4h*, com uma K_{app} de 0,0012 min⁻¹, seguindo-se a *Aldrich* com K_{app} de 0,0007 min⁻¹, a *A_900_4h* (K_{app} =0,0006 min⁻¹) e, por fim, a *DW0,01_900_4h* com uma K_{app} de apenas 0,0003 min⁻¹. Os valores da constante de velocidade aparente de reação para a radiação UV foram mais elevados do que para a radiação Vis. A amostra que apresentou uma constante de velocidade mais elevada foi a *Degussa P-25*, com uma K_{app} de 0,0174 min⁻¹, por ação da radiação UV.

A quantificação da capacidade de fotodegradação dos pós foi determinada através da equação 8 [52]:

$$\xi = \frac{C_0 - C_x}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

em que ξ é a extensão (em percentagem, %) da degradação fotocatalítica do azul de metileno, C_0 é a concentração inicial do corante e C_x é a concentração do corante após exposição a radiação UVA/visível, durante um tempo x . Os valores de

absorvância, obtidos ao longo do tempo de reação, podem ser consultados nos anexos 1 e 2.

A extensão da degradação dos pós em suspensão em estudo é apresentada nas Tabela 10 e Tabela 11, nas Figura 27 e Figura 28.

i. Radiação Visível

Tabela 10: Extensão da degradação das soluções de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação Vis.

t (min.)	Extensão da Degradação - ξ (%)								
	A	A_900 _4h	AW0,01 _900_4h	K	K_900 _4h	KW0,01 _900_4h	D	D_900 _4h	DW0,01 _900_4h
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	28	29	8	31	26	7	30	18	34
60	31	31	10	28	32	8	45	23	35
120	34	33	11	31	33	12	40	18	36
180	33	35	11	30	42	5	45	20	38
240	39	37	11	36	43	7	43	17	38
300	39	39	15	35	44	14	40	16	38

Entre as titânias comerciais testadas, não se verificaram diferenças significativas quanto à capacidade de degradação, sob ação da radiação visível, durante os 300 min. de reação (Figura 27, a). Os três pós apresentaram capacidade para adsorver o corante, mas muito baixa capacidade fotocatalítica. A baixa atividade fotocatalítica dos pós comerciais em suspensão deve-se, conforme foi explicado anteriormente, ao valor do hiato de bandas que não corresponde com a região do visível.

Após calcinação dos pós comerciais a 900°C/4h, a *Degussa P-25* é a titânia que exibe menor adsorção (18%, contra 29 e 26% para a *Aldrich* e a *Kronos*, respectivamente - Tabela 10 e Figura 27 c). Pode ainda verificar-se que a D_900_4h não apresentou degradação sob radiação Vis (visto os valores de ξ se mantiveram constantes entre os 30 e os 300 min. de reação), uma vez que só tem na sua constituição rutilo. Este resultado pode ser explicado pelos valores da superfície específica das amostras: 2, 9,5 e 8,7 m².g⁻¹, para a *Degussa P-25*, a *Aldrich* e a *Kronos*, respectivamente.

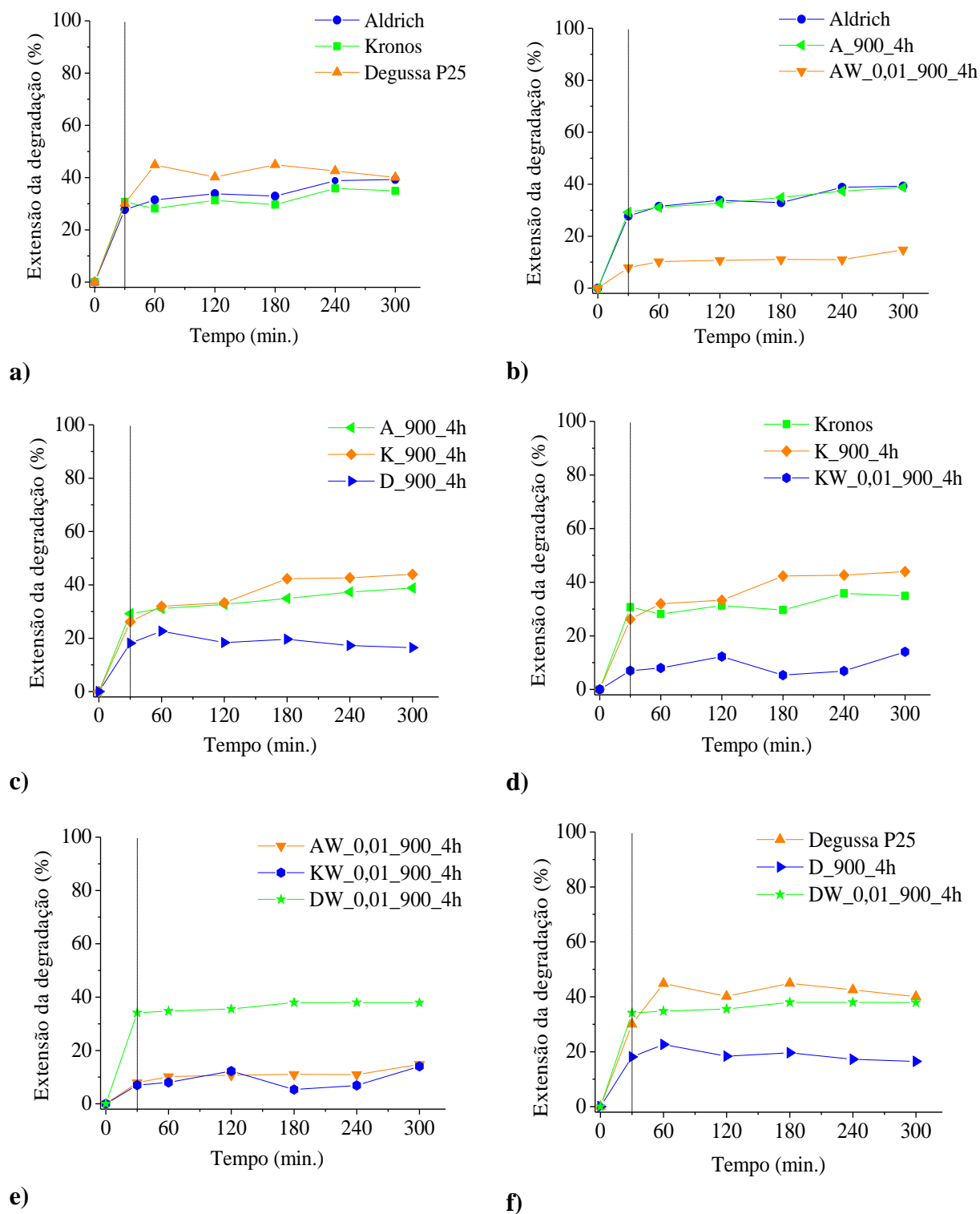


Figura 27: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação visível, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz Vis.

A dopagem, com WO_3 , e calcinação a 900°C da *Degussa P-25* (DW_0,01_900_4h) promoveu um aumento significativo da adsorção (Figura 27 e), embora a degradação do corante tenha sido muito baixa. As amostras AW0,01_900_4h e KW0,01_900_4h também apresentaram uma baixa degradação, ainda que tenha sido ligeiramente superior à amostra DW0,01_900_4h, sendo esta constituída em 92% por rutilo. Num estudo realizado por Tobaldi *et al.* [52], a calcinação de titânia dopada com WO_3 , também levou à redução da atividade fotocatalítica dos pós, sob radiação visível. Segundo Tobaldi, ainda que a calcinação promova o aumento da cristalinidade, ocorre, no entanto, uma agregação excessiva das partículas, que conduzem à redução da atividade fotocatalítica.

Fazendo a análise a cada titânia, tal qual, após calcinação e após dopagem e calcinação, sob o ponto de vista fotocatalítico, por ação de radiação visível, pode verificar-se que:

- *Aldrich* (Figura 27 b) – a calcinação não influenciou o pó no que diz respeito, quer à adsorção quer à degradação. Ambas as amostras (A e A_900_4h) apresentaram elevada adsorção (28 e 29%) e uma extensão de degradação de 39%. Pelo contrário, a sua dopagem promoveu alterações quer na adsorção, que foi muito inferior (8%), quer na extensão da degradação que foi de apenas 15%. Estes resultados devem ser consequência da muito significativa redução da área superficial específica de $9,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (*Aldrich*) para $1,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (AW_0,01_900_4h).

- *Kronos* (Figura 27 d) – a calcinação promove uma ligeira diminuição da adsorção, sendo esta bastante mais acentuada após dopagem. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos para a superfície específica das amostras que foram de $8,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no caso da *Kronos* comercial, $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após calcinação da (K_900_4h) e $3,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após dopagem (KW_900_4h). Verifica-se que a calcinação aumenta a capacidade de fotodegradação (de 4% para 18%); mas mantém-se praticamente igual com a dopagem, sendo de apenas 7% na amostra KW0,01_900_4h.

- *Degussa P-25* (Figura 27 f) – a calcinação da titânia promove a redução (de 30 para 18%) da capacidade de adsorção, uma vez que a superfície específica passa de $52,4$ a $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, após a calcinação. Quanto à fotodegradação, esta é muito reduzida em todas as amostras de *Degussa P-25*, sob radiação Vis. Conclui-se assim que a dopagem da *Degussa P-25* não alterou a capacidade de fotodegradação do material. Estes resultados podem ser explicados tendo em conta o estudo realizado por Hurum *et al.*, 2003 [53],

que sustenta que, apesar de a fotoatividade do rutilo se estender para o gama de luz visível, a fase rutilo é fotocataliticamente inativa, devido às elevadas taxas de recombinação do rutilo, em comparação com anatase. Este estudo explica ainda que catalisadores de titânia de fase mista (anatase e rutilo) apresentam maior fotoatividade uma vez que a estabilização da separação de carga, por transferência de eletrões do rutilo à anatase, retarda a recombinação.

Em suma, da análise global dos resultados obtidos pode concluir-se que:

- A capacidade de adsorção e a atividade fotocatalítica de um pó de titânia é tanto maior, quanto maior for a sua superfície específica.
- A dopagem com WO₃ não influenciou positivamente a atividade fotocatalítica, por ação da radiação visível, das titânias em estudo. Segundo Tobaldi *et al.* [52], a incorporação de tungsténio, na estrutura da titânia, não altera a sua capacidade de absorção na região do visível porque há sobreposição de orbitais. Neste caso, o tungsténio deve comportar-se como um centro de recombinação para o par eletrão/buraco, conforme é apresentado nas seguintes equações:



Isto resulta do facto das orbitais 5d do W não preenchidas se sobreporem às orbitais 3d da banda de condução do Ti, fazendo com que a transferências de carga metal-ligando ($W^{6+} \rightarrow O^{2-}$) e ($Ti^{4+} \rightarrow O^{2-}$) se confundam.

ii. Radiação UV

Tabela 11: Extensão da degradação das soluções de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação UV.

t (min.)	Extensão da Degradação - ξ (%)								
	A	A_900 _4h	AW0,01 _900_4h	K	K_900 _4h	KW0,01 _900_4h	D	D_900 _4h	DW0,01 _900_4h
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	34	35	12	47	44	11	44	23	41
60	48	49	13	59	53	12	66	26	41
120	55	58	19	68	61	16	86	35	46
180	62	64	23	73	66	20	98	43	48
240	65	68	29	76	68	25	99	48	50
300	68	70	30	79	71	31	99	58	54

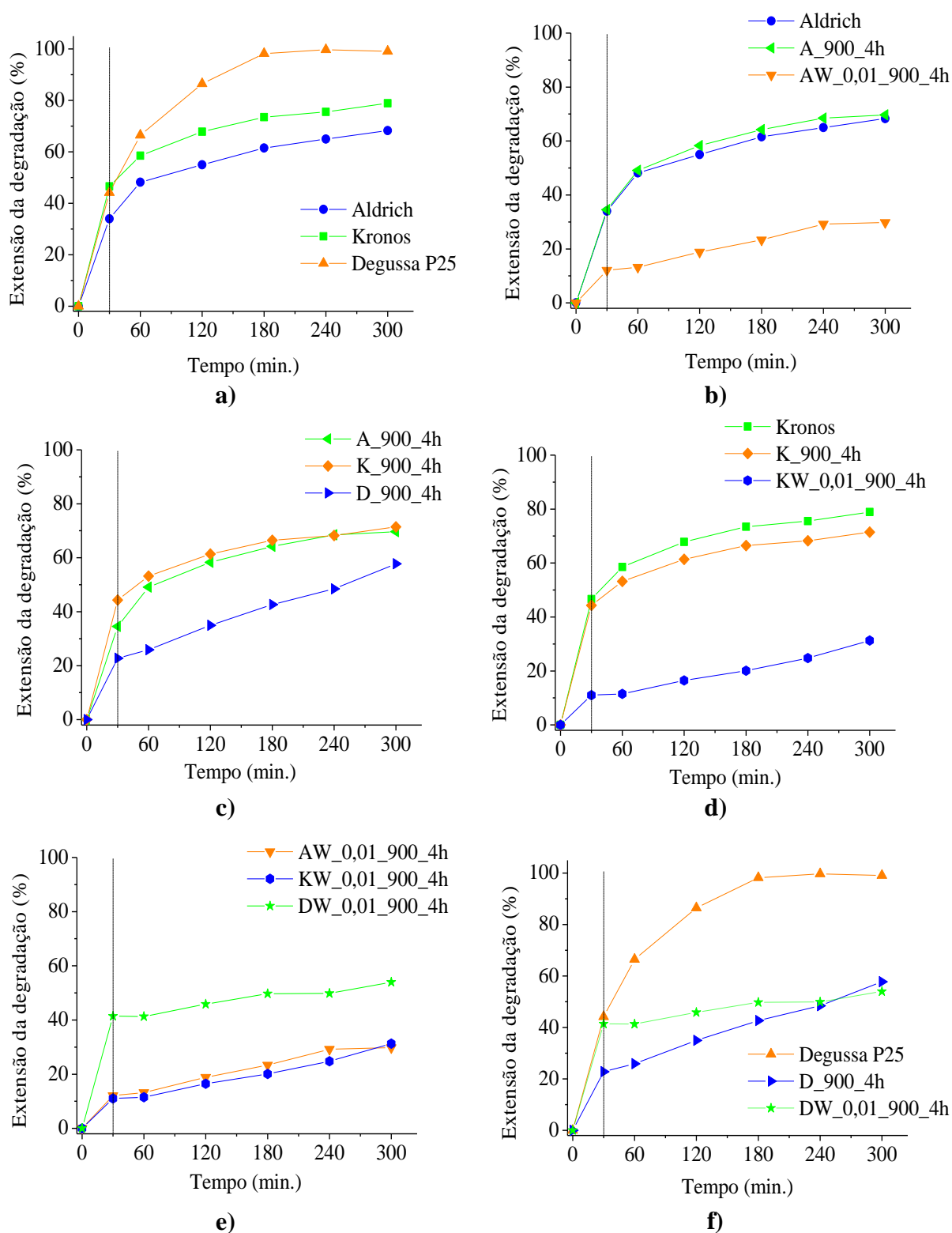


Figura 28: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados por reação no estado sólido, ativados pela radiação UV, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz UV.

Pela análise dos resultados obtidos observa-se que, entre as titânias comerciais testadas, a que apresenta uma maior capacidade de degradação, sob ação da radiação UV, durante os 300 min. de reação, é a *Degussa P-25* que alcança os 99% de degradação, seguindo-se a *Kronos* com 79% e, por fim, a *Aldrich* com 68% (Figura 28 a). A grande eficiência da *Degussa P-25* sob ação da radiação UV deve-se ao facto de ser composta por duas fases (anatase e rutilo) e à elevada superfície específica, que é de $52,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. À semelhança dos resultados obtidos no presente trabalho, um estudo realizado por Bakardjieva, *et al.* [54], em que foram sinterizados fotocatalisadores de TiO_2 com diferentes quantidades de rutilo e anatase, revelou que as titânias de fase mista (com maior percentagem de rutilo que de anatase) foram as que apresentaram melhores resultados quer em termos de velocidade de reação, quer em termos de atividade fotocatalítica. Também um estudo desenvolvido por Kim, *et al.* [55] foi observado um efeito sinérgico em amostras de titânia que continham anatase e rutilo na proporção 4:1, as quais mostraram elevada atividade fotocatalítica.

Após calcinação dos pós comerciais a 900°C , a *Degussa P-25* passou a ser a titânia com menor capacidade de degradação (Figura 28 c), com 58%, seguindo-se a *Aldrich* e a *Kronos* com 70% e 71%, respetivamente. Os resultados obtidos devem-se, por um lado, ao facto de o após calcinação, o rutilo ser a única fase da *Degussa P-25*, enquanto a *A_900_4h* e a *K_900_4h* possuem apenas anatase; por outro lado, à muito baixa superfície específica da *D_900_4h*, de apenas $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, comparativamente às amostras *A_900_4h* e *K_900_4h*, cujas superfícies específicas são, respetivamente, 6,7 e $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. No estudo de Bakardjieva, *et al.* [54] sugeriu-se que a temperatura ideal de calcinação da titânia é a 850°C , uma vez que a partir dessa temperatura a atividade fotocatalítica diminui. Às temperaturas em que haja conversão completa de anatase em rutilo, ocorrem mudanças das características da estrutura dos pós, nomeadamente ao nível do tamanho das partículas, que se traduzem na baixa atividade fotocatalítica dessas titânias. Também Sakulkhaemaruehai *et al.*, [56] indicaram que a atividade fotocatalítica da titânia sinterizada diminui com o aumento da temperatura de calcinação, devido ao crescimento das partículas.

Após dopagem com WO_3 e calcinação a 900°C , a titânia da *Degussa P-25* (DW0,01_900_4h) é a que possui maior capacidade fotodegradativa, com 54% de degradação, seguindo-se a *Kronos* e a *Aldrich* com 31% e 30%, respetivamente (Figura 28 e). Os resultados podem ser explicados por a DW0,01_900_4h ser a que apresenta maior superfície específica (de $10,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), seguindo-se a KW0,01_900_4h com $3,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e por fim, a AW_0,01_900_4h com apenas $1,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Analisando cada titânia, antes da calcinação, após calcinação e após dopagem e calcinação pode verificar-se, quanto à atividade fotocatalítica, sob radiação UV, que:

- *Aldrich* (Figura 28 b) – a calcinação não alterou a adsorção nem a capacidade de degradação da *Aldrich*. A sua extensão da degradação foi de 68%, antes de calcinar, e de 70%, após calcinação. Pelo contrário, a dopagem prejudicou, tanto a adsorção, como a capacidade fotocatalítica da *Aldrich*, cuja extensão de degradação foi de apenas 30%. O resultado obtido poderá ser consequência da notável redução da superfície específica, de $9,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (antes de calcinar) para $1,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (após dopagem).

- *Kronos* (Figura 28 d) – a calcinação da *Kronos* promoveu uma ligeira redução da extensão de degradação, de 79% (*Kronos* comercial) para 71% (K_900_4h) que poderá resultar da ligeira redução da superfície específica da de $8,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (antes de calcinar) a $3,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (após calcinação). A dopagem também levou à diminuição da adsorção e da capacidade fotocatalítica da *Kronos*, cuja extensão da degradação foi de apenas 31%, para a amostra KW0,01_900_4h. A redução da extensão da degradação pode ter sido causada, uma vez mais, pela redução da superfície específica da *Kronos* de $8,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, após calcinação, e para $3,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, após dopagem.

- *Degussa P-25* (Figura 28 f) – tanto a calcinação como a dopagem promoveram a redução acentuada da capacidade de degradação, que foi de 99% para a *Degussa P-25* pura, 58% após calcinação e 54% para o pó dopado.

Os melhores resultados, na degradação do azul de metileno, foram obtidos pela *Degussa P-25*, com 99% de extensão de degradação, dos quais 44 % são adsorção. Contudo, a capacidade de adsorção da *Degussa P-25* sofreu uma redução acentuada, para 23%, após calcinada a 900°C , 4h. Também a extensão da degradação reduziu consideravelmente, após calcinação, para 58%. Com a dopagem, não ocorreram alterações significativas na adsorção, sendo de 41%, mas é notável a redução da extensão da degradação, para 54 % após dopagem.

Assim, pode concluir-se que a dopagem não influenciou positivamente a fotocatalise por ação da radiação UV das titânias em estudo. A diminuição da atividade fotocatalítica após a dopagem poderá ser justificada pela elevada temperatura de calcinação, que conduziu consequentemente, à transformação completa da anatase em rutilo, e ao aumento considerável das partículas de titânia.

3.2. Pós preparados por sol-gel

Realizou-se também a caracterização dos pós de Ti-W preparados pelo método sol-gel (TiW_SG), com vista à comparação deste método de preparação com o método convencional – reação no estado sólido.

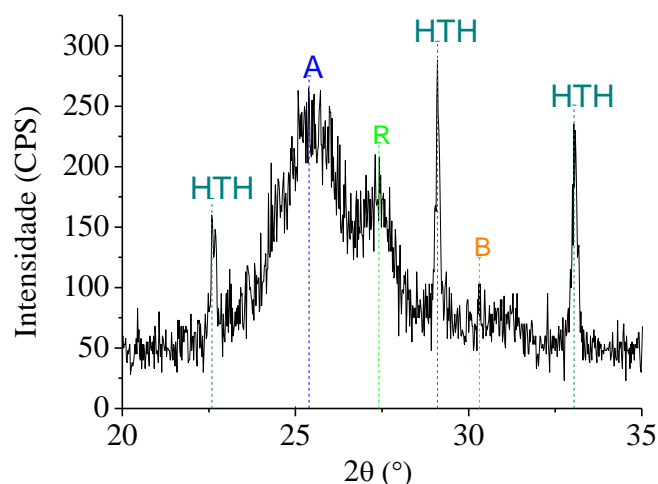


Figura 29: Difratograma dos pós TiW_SG. Legenda: A- Anatase, R- Rutilo, B- Brookite e HTH – Hidróxido de titânia hidratado.

Pela análise do difratograma dos pós de Ti-W preparados pelo método sol-gel (Figura 29) verifica-se que as fases cristalinas presentes são a anatase (A), o rutilo (R), a brookite (B) e o hidróxido de titânia hidratado (HTH), ainda que seja observável um elevado grau de amorfismo. A baixa cristalinidade dos pós preparados pelo método sol-gel, deve-se ao seu muito reduzido tamanho de partícula e ao facto de não terem sido calcinados.

Para o estudo da fotodegradação dos pós em suspensão preparados pelo método sol-gel preparou-se 1L de solução de azul de metileno a uma concentração de 5 ppm e foram usadas 0,25 g/L de pó em suspensão. As condições dos ensaios da atividade

fotocatalítico dos pós preparados pelo método sol-gel foram diferentes dos restantes ensaios de pós em suspensão, devido à reduzida quantidade de pó disponível para a realização dos ensaios. Na Tabela 12 são apresentados os valores da constante de K_{app} , sob radiação visível e UV, durante os 270 min. de reação de fotocatalise. Os resultados da extensão da degradação são apresentados na Tabela 13 e na Figura 30.

Tabela 12: Valores da constante de velocidade aparente da reação (K_{app}) dos pós de Ti-W preparados pelo método sol-gel, durante 270 min. de reação de fotocatalise, sob ação da radiação visível e UV.

Amostra	Radiação	K_{app} (min^{-1}) 270 min.	r^2
TiW_SG	Vis	0,0005	0,8184
	UV	0,0016	0,9742

Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela 12, que os pós preparados pelo método sol-gel obtiveram uma velocidade aparente de reação superior por ação da radiação UV ($0,0016 \text{ min}^{-1}$).

Tabela 13: Extensão da degradação das amostras de corante de azul de metileno pela ação dos pós de titânia preparados pelo método sol-gel.

t (min.)	Extensão da Degradação - ξ (%)	
	TiW_SG	
	Rad Vis	Rad UV
0	0	0
30	0	1
60	6	4
120	4	14
180	7	19
240	8	30
300	12	38

No anexo 3 são apresentados os resultados do estudo da atividade fotocatalítica e os respetivos cálculos ao longo do tempo de reação, dos pós de titânia dopada, pelo método sol-gel, sob radiação Vis e UV.

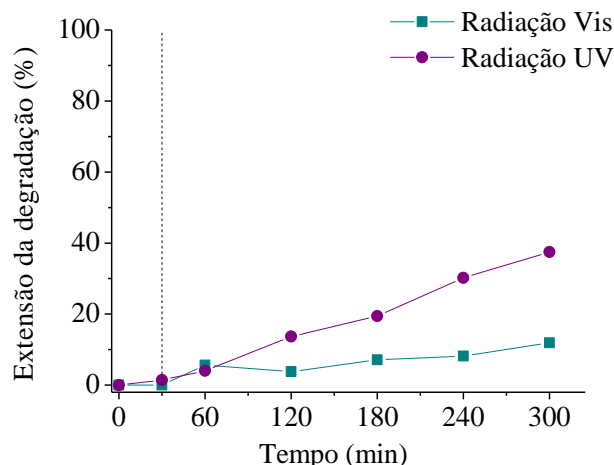


Figura 30: Variação das extensão da degradação do corante azul de metileno pela ação dos pós de titânia em suspensão, preparados pelo método sol-gel, ao longo do tempo de reação. A linha a tracejado (aos 30 min.) representa o momento em que foi acesa a luz.

Pela análise dos resultados obtidos para a degradação da solução de azul de metileno com os pós, preparados pelo método sol-gel, em suspensão (Tabela 13 e Figura 30), verifica-se que a degradação é superior para a radiação UV relativamente à radiação Vis. Ainda assim, em ambos os casos, são obtidos valores muito baixos de fotodegradação, sendo o valor máximo da degradação de 38%, para a radiação UV, e de apenas 12% sob ação da radiação visível. Os resultados obtidos devem-se à baixa cristalinidade das amostras uma vez que estas não foram calcinadas dado que esta etapa irá ser efetuada após fixação às peças cerâmicas.

3.3. Caracterização das camadas fotocatalíticas

Os pós preparados foram imobilizados sobre peças cerâmicas de monoporosa vidrada, pelo método de pulverização anteriormente descrito, tendo-se obtido as seguintes camadas:

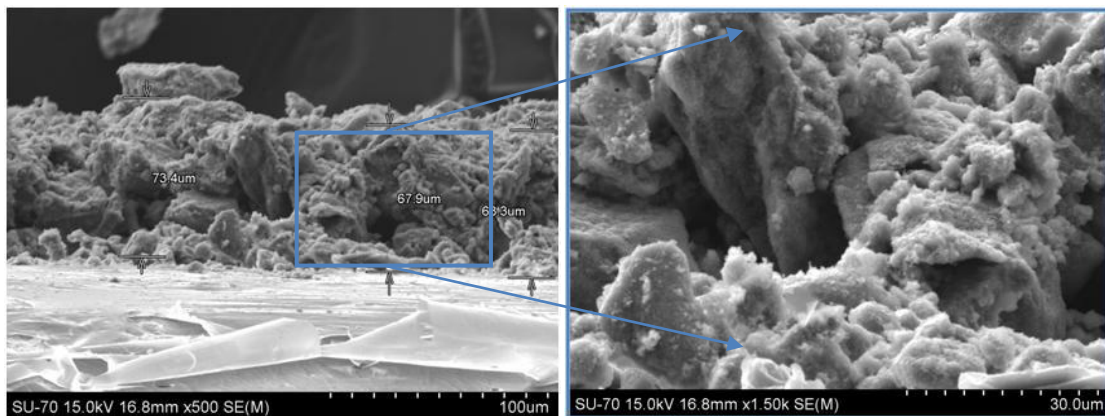
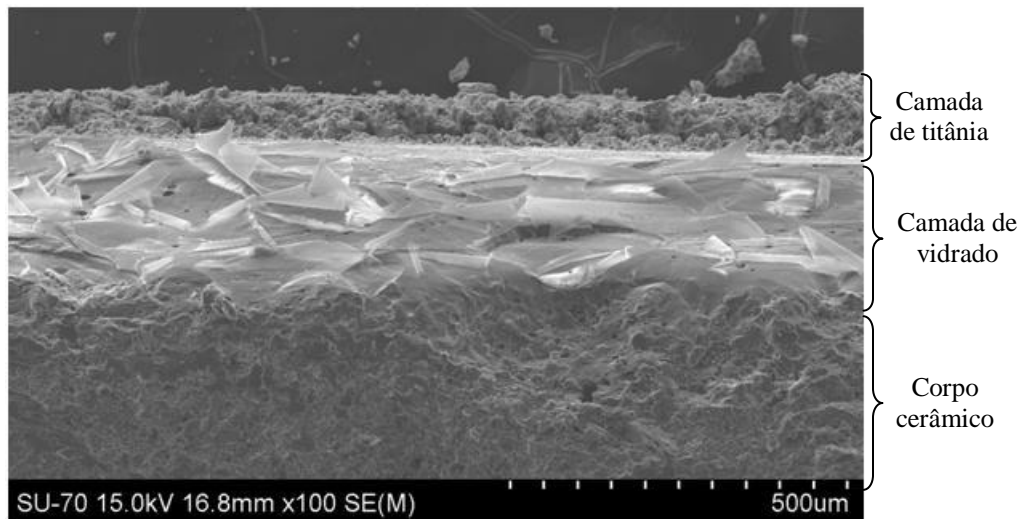
- DW0,01_900_4h – Revestimento constituído por *Degussa P-25* dopada com WO_3 , preparada por reação no estado sólido (calcinação a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$);
- DW0,01 – Revestimento constituído por *Degussa P-25* dopada com WO_3 misturado a húmido;
- TiW_SG – Revestimento constituído por titânia dopada com tungsténio, preparada pelo método sol-gel.

a) Caracterização microestrutural

Foi caracterizada a microestrutura das camadas fotocatalíticas depositadas. As imagens SEM obtidas, são apresentadas nas Figuras Figura 31, Figura 32 e Figura 33.

▪ Camada DW0,01_900_4h

Vista lateral (em corte) da camada de titânia



Vista de cima

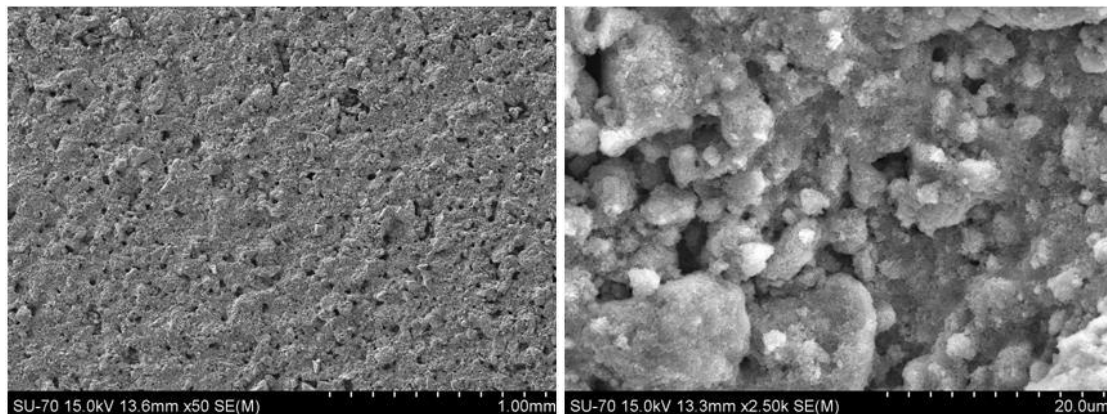


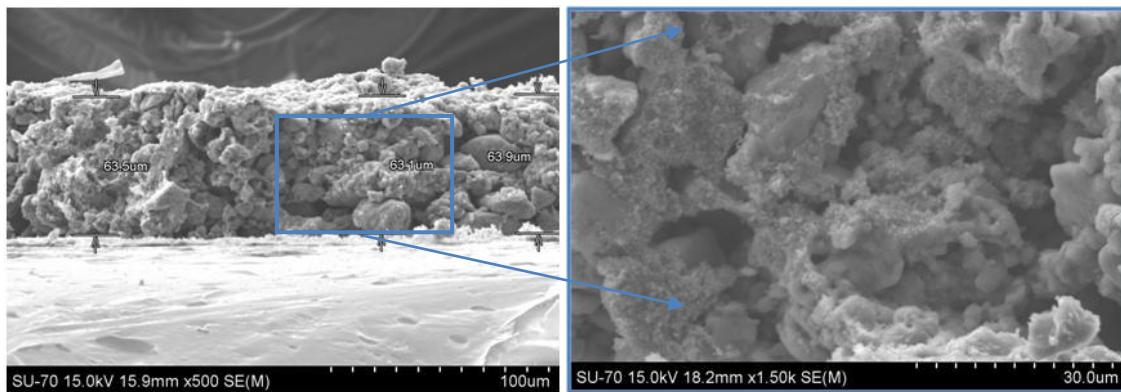
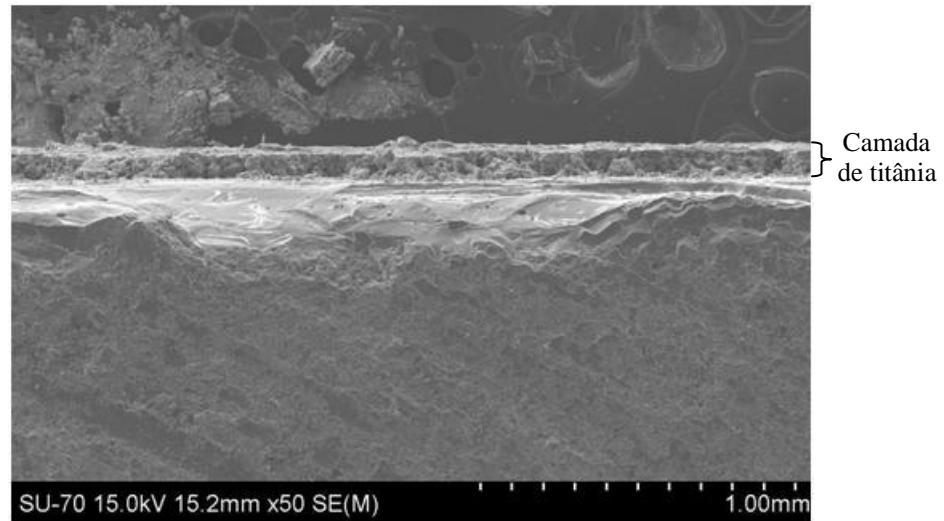
Figura 31: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica DW0,01_900_4h (lateral e de cima).

Capítulo III – Resultados e Discussão

Pela análise das imagens SEM, da camada fotocatalítica DW0,01_900_4h, apresentadas na Figura 31 (vista lateral), podem distinguir-se facilmente três camadas: a do vidrado da peça cerâmica, que serviu de substrato; a de titânia, com uma altura de cerca de 70 μm , sendo espessa, quando comparada com as restantes amostras em estudo; e a do corpo cerâmico. Nas imagens de SEM da superfície da camada observa-se que o pó de titânia se aglomerou em blocos, o que pode ser um aspeto positivo para a atividade fotocatalítica, uma vez que esses aglomerados poderão contribuir para o aumento da irregularidade da superfície e consequente aumento da área superficial específica. Há ainda que realçar o facto de titânia se encontrar bem distribuída na superfície da peça cerâmica, isto é, toda a área da superfície da peça cerâmica está coberta pela camada fotocatalítica e não se observam fendas.

▪ Camada DW0,01

Vista lateral da camada de titânia



Vista de cima

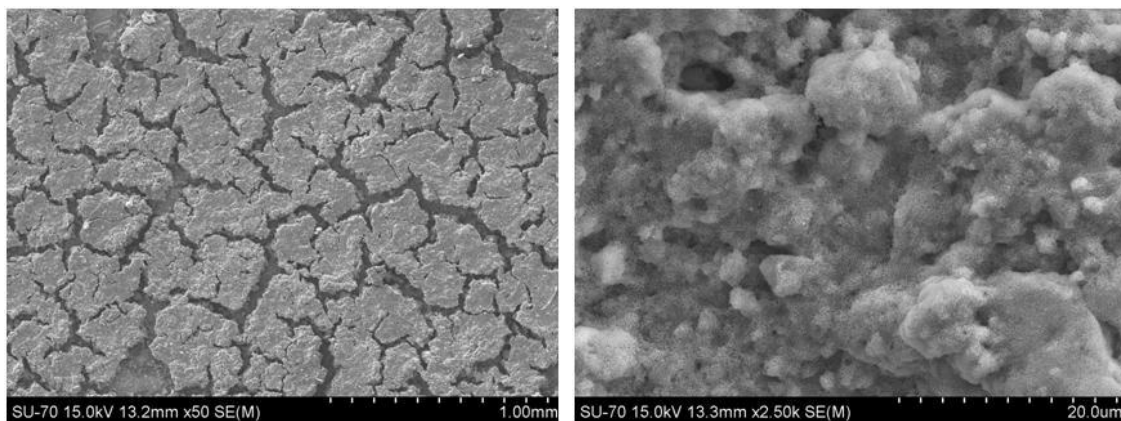


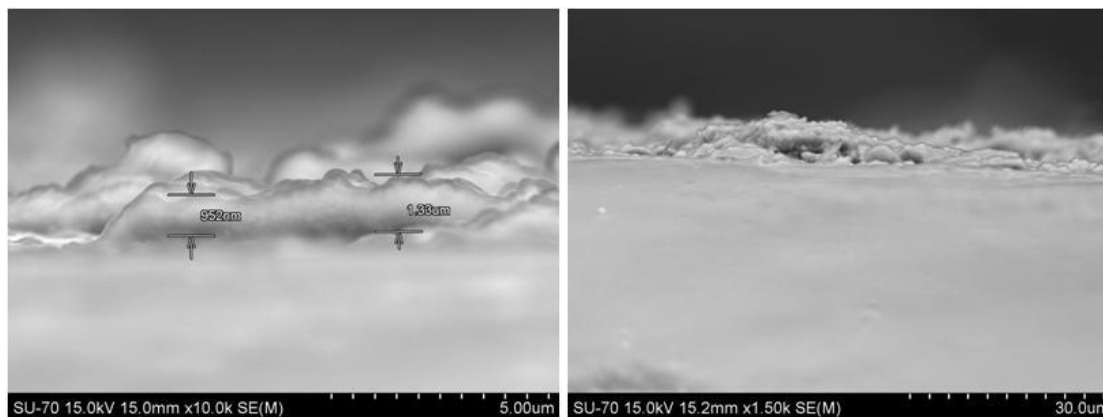
Figura 32: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica DW0,01 (vista lateral e de cima).

A imagem de SEM (vista lateral) apresentada na Figura 32 mostra que as três camadas (pasta/vidrado/camada fotocatalítica) já não são tão facilmente diferenciadas como no caso anterior. Ainda assim, a camada de titânia dopada distingue-se

perfeitamente das restantes e tem uma espessura média de 65 μm . Nas imagens de SEM da camada fotocatalítica observa-se que o pó de titânia se aglomerou em blocos (vista de cima). No entanto, é de salientar, que esta se encontra disposta em pequenas “ilhas”.

▪ **Camada TiW_SG**

Vista lateral da camada de titânia



Vista de cima

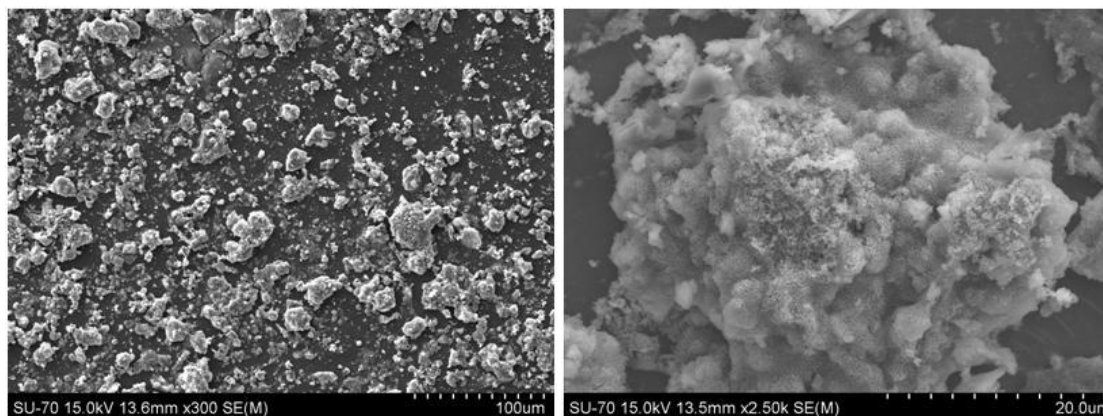


Figura 33: Micrografias, obtidas por SEM, da camada fotocatalítica TiW_SG (vista lateral e de cima).

Nas imagens obtidas por SEM apresentadas na Figura 33, não é possível distinguir a camada fotocatalítica da camada de vidro, devido à sua reduzida espessura (cerca de 1 μm). Nas micrografias da superfície da camada TiW_SG, observa-se que ocorreu aglomeração da titânia em blocos. A camada TiW_SG, também se encontra disposta em pequenas “ilhas”. Ainda assim, é de salientar que a camada TiW_SG foi a que apresentou um aspeto mais agradável e uma melhor adesão ao substrato.

As fases cristalinas de cada uma das camadas pulverizadas são aprestadas nas Figuras Figura 34, Figura 35 e Figura 36.

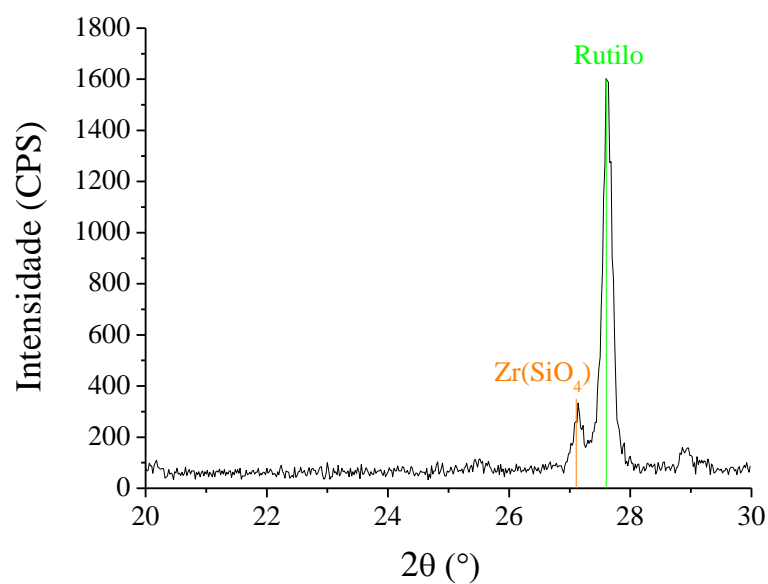


Figura 34: Difratoograma da camada fotocatalítica DW0,01_900_4h.

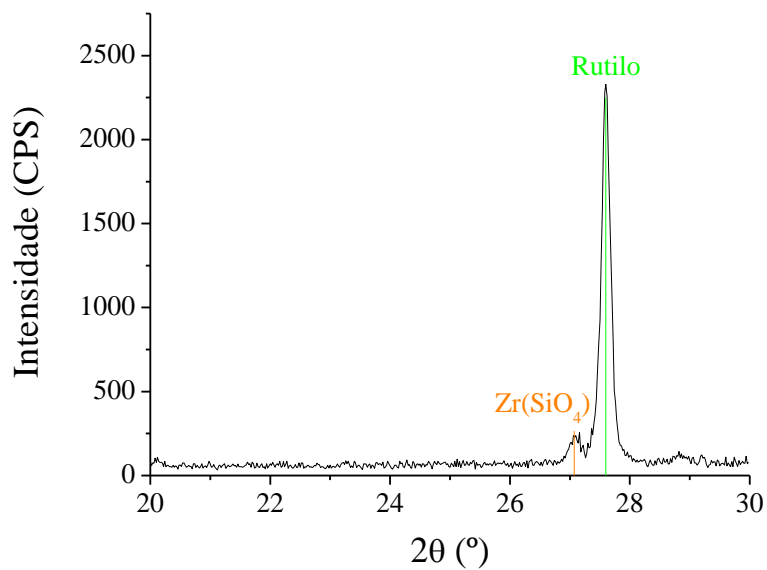


Figura 35: Difratoograma da camada fotocatalítica pulverizada DW0,01.

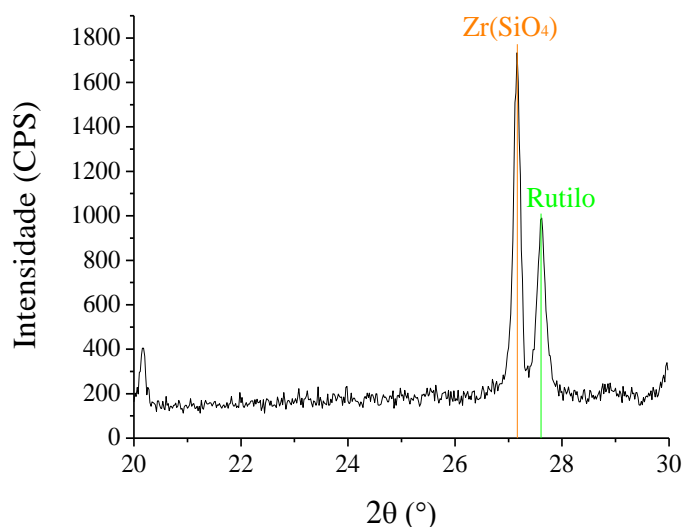


Figura 36: Difratograma da camada fotocatalítica pulverizada TiW-SG.

Os difratogramas das camadas fotocatalíticas DW0,01_900_4h, DW0,01 e TiW_SG, apresentados nas Figura 34, Figura 35 e Figura 36, mostram que o rutilo é a única fase cristalina da titânia presente. Observa-se também a presença de silicato de zircônio ($Zr(SiO_4)$), no entanto, no difratograma da titânia dopada por sol-gel (Figura 36), este encontra-se em maior percentagem que o rutilo. A sua presença em quantidade superior à do rutilo poderá resultar da espessura muito reduzida da camada de titânia TiW_SG depositada.

b) Ângulo de contacto das camadas fotocatalíticas

Foi efetuada a medição do ângulo de contacto da superfície das peças cerâmicas usadas como substrato para a deposição das camadas fotocatalíticas antes e após a sua deposição. Mediu-se ainda o ângulo de contacto das peças cerâmicas sem a camada fotocatalítica de modo a entender algumas das alterações ocorridas após a sua deposição. Para cada amostra foram realizadas cinco medições do ângulo de contacto sendo o valor apresentado a sua média (Tabela 14).

Tabela 14: Ângulo de contacto das peças cerâmicas em estudo (gota de água destilada).

Peça cerâmica	Ângulo de contacto (°)	
	Antes da exposição à radiação UV	Após exposição à radiação UV durante 4h
Sem camada fotocatalítica	28,0	0
DW0,01	0	0
DW0,01_900_4h	0	0
TiW_SG	35,7	28,0

Os valores obtidos para o ângulo de contacto das peças cerâmicas usadas como substrato permitiu verificar que o seu valor é 28°, antes da exposição à radiação UV, e nulo após 4h de exposição. No caso das peças cerâmicas DW0,01 e DW0,01_900_4h, o ângulo de contacto é nulo ainda antes da exposição à radiação UV. Isto significa que, tanto a radiação UV, como as camadas de titânia dopadas preparadas por reação no estado sólido, têm a capacidade de transformar superfícies de peças cerâmicas hidrofóbicas em super-hidrofílicas.

Relativamente à peça TiW_SG, o ângulo de contacto é de 35,7°, antes da exposição à radiação UV, e de 28°, após a exposição (4h). Verifica-se que, por um lado, o seu revestimento a tornou mais hidrofóbica (com o revestimento o ângulo de contacto aumentou de 28° para 35,7°); por outro lado, a exposição à radiação promoveu uma diminuição do ângulo de contacto (de 35,7° para 28°). No entanto, este decréscimo não foi muito significativo. Neste caso, pode concluir-se que as peças cerâmicas TiW_SG não são hidrofílicas. Isto pode dever-se ao facto da camada apresentar uma espessura muito reduzida.

c) Estudo da atividade fotocatalítica das camadas

▪ Capacidade de absorção das peças cerâmicas

Antes do estudo da atividade fotocatalítica das peças cerâmicas com as camadas de titânia, foi feita a medição da sua capacidade de absorção sem qualquer tratamento. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15 e na Figura 37.

Tabela 15: Dados relativos à capacidade de absorção das peças cerâmicas usadas como substrato.

t	Tempo (min.)	Abs	Conc. (ppm)	ξ (%)
t_0	0	0,174	1,08	0
t_1	60	0,167	1,03	4
t_2	180	0,167	1,03	4

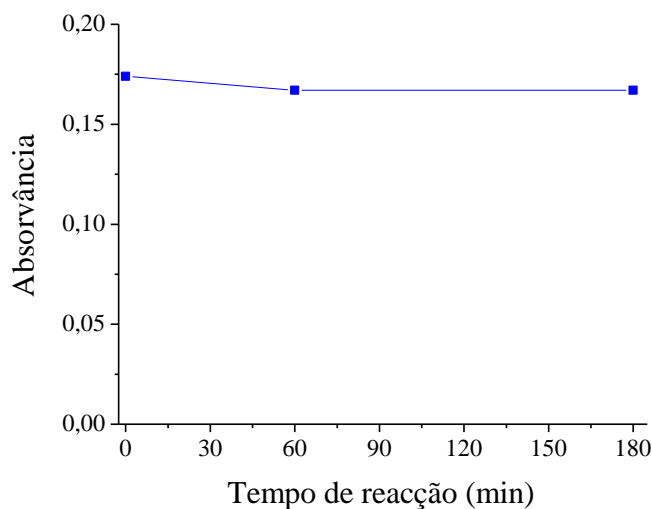


Figura 37: Capacidade de absorção das peças cerâmicas usadas como substrato.

A capacidade que as peças cerâmicas têm para absorver o corante azul de metileno é muito baixa, podendo este parâmetro ser desprezado na análise da atividade fotocatalítica do material em estudo.

▪ **Adsorção das peças cerâmicas com camada fotocatalítica**

A determinação da capacidade de adsorção das peças cerâmicas, revestidas com uma camada fotocatalítica de titânia dopada com tungstênio também foi efetuada antes do estudo da sua atividade fotocatalítica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16 e na Figura 38.

Tabela 16: Dados relativos à capacidade de adsorção das peças cerâmicas revestidas com camada fotocatalítica de titânia dopada com tungstênio.

t	Tempo (min.)	Abs	Conc. (ppm)	ξ (%)
t_0	0	0,18	1,11	0
t_1	60	0,164	1,01	9
t_2	180	0,161	1,00	11
t_3	300	0,156	0,97	13

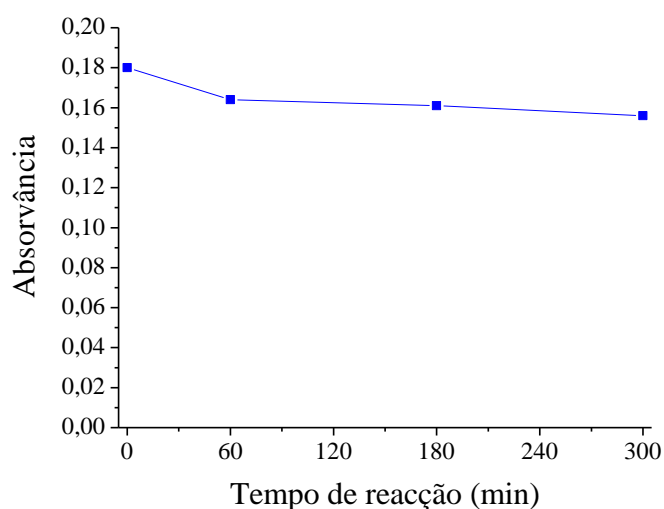


Figura 38: Capacidade de adsorção das peças cerâmicas revestidas com camada fotocatalítica de titânia dopada com tungstênio.

Pode concluir-se que as peças cerâmicas revestidas com TiW_SG adsorvem o corante azul de metileno nos primeiros 60 minutos de reação, sendo este valor de cerca de 10%. Assim, na análise da atividade fotocatalítica das peças cerâmicas, deverá descontar-se cerca de 10% do valor de fotodegradação atingido.

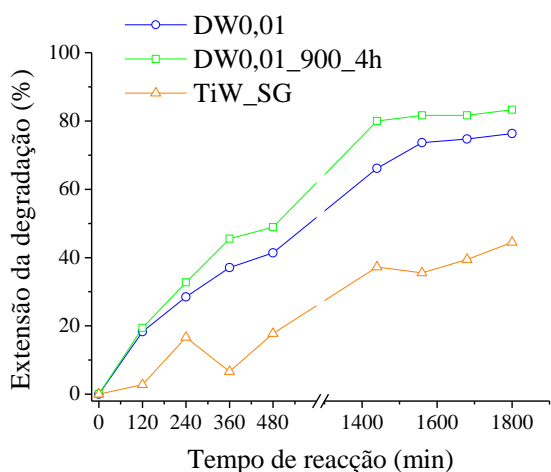
▪ **Fotocatálise das peças cerâmicas**

A determinação da atividade fotocatalítica das camadas foi efetuada pelo mesmo processo que para os pós em suspensão (equação 7). A Tabela 17 e a Figura 39 mostram o desempenho fotocatalítica das peças.

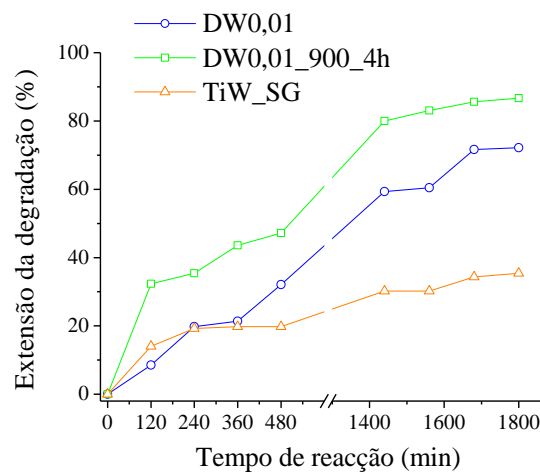
Capítulo III – Resultados e Discussão

Tabela 17: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno por ação das camadas fotocatalíticas de titânia dopada com tungstênio.

t (min.)	Extensão da degradação - ξ (%)					
	Radiação Visível			Radiação UV		
	DW0,01	DW0,01_900_4h	TiW_SG	DW0,01	DW0,01_900_4h	TiW_SG
0	0	0	0	0	0	0
120	18	19	3	9	32	14
240	28	33	17	20	35	19
360	37	46	7	21	44	20
480	41	49	18	32	47	20
1440	66	80	37	59	80	30
1560	74	82	36	60	83	30
1680	75	82	39	72	86	34
1800	76	83	44	72	87	35



a) Radiação Visível



b) Radiação UV

Figura 39: Variação da extensão da degradação do corante azul de metileno por ação das camadas fotocatalíticas de titânia dopadas com tungstênio sob ação da: a) radiação visível, e b) radiação UV.

De um modo geral, do estudo da atividade fotocatalítica das camadas depositadas, não são perceptíveis diferenças muito significativas entre a radiação visível e a UV. Este é um aspeto muito positivo, pois era um dos objetivos deste trabalho. Verifica-se ainda que a camada fotocatalítica que apresentou uma maior extensão da degradação, ao fim dos 1800 min. (30h) de reação, foi a DW0,01_900_4h com 87% de degradação (radiação UV) e 83% (radiação visível). A camada DW0,01 exibiu 76% e 72% de degradação sob ação da radiação visível e UV, respetivamente. A que

apresentou menores valores para a extensão de degradação, 44% (sob ação da radiação visível) e 35% (sob ação da radiação UV), foi a camada TiW_SG. Este resultado poderá ser devido à microestrutura e às fases cristalinas presentes. Conforme foi anteriormente descrito, a reduzida espessura da camada, poderá ter conduzido à migração de elementos da camada de vidro para a superfície da amostra. Assim, a reduzida espessura e descontinuidade da camada, e ainda, o facto de o rutilo não ser a fase cristalina em maior percentagem, levou a que houvesse menor área de titânia exposta à radiação (Vis e UV) originando, consequentemente, uma redução significativa da atividade fotocatalítica desta camada.

A capacidade de degradação das camadas fotocatalíticas foi ainda definida em mmol por área com atividade fotocatalítica e unidade de tempo ($\text{mmol}/(\text{h} \times \text{m}^2)$) de reação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 18 e na Figura 40.

Tabela 18: Capacidade de degradação das camadas fotocatalíticas. Legenda: * - Mau ajuste.

Peças	Degradação [$\text{m mol} / (\text{h} \times \text{m}^2)$]	
	30 horas	8 horas iniciais
DW0,01_Vis	0,0201	0,0311
DW0,01_UV	0,0224	0,0260
DW0,01_900_4h_Vis	0,0272	0,0304
DW0,01_900_4h_UV	0,0291	0,0302
TiW_SG_Vis	0,0092	*
TiW_SG_UV	0,0060	*

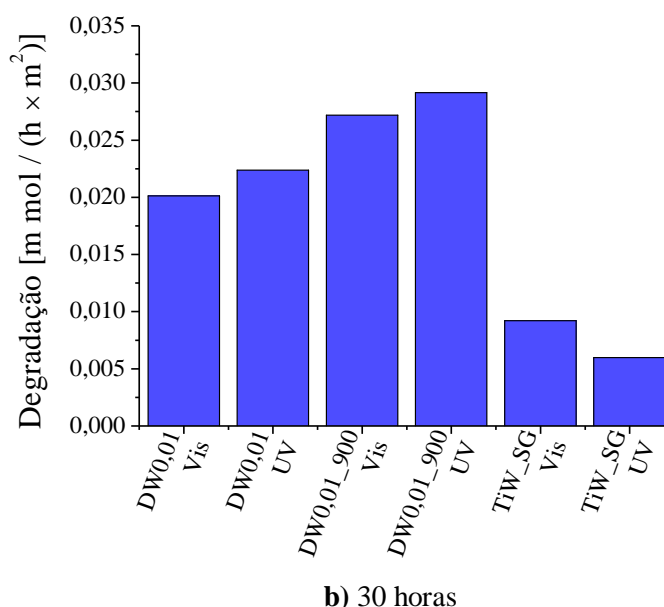
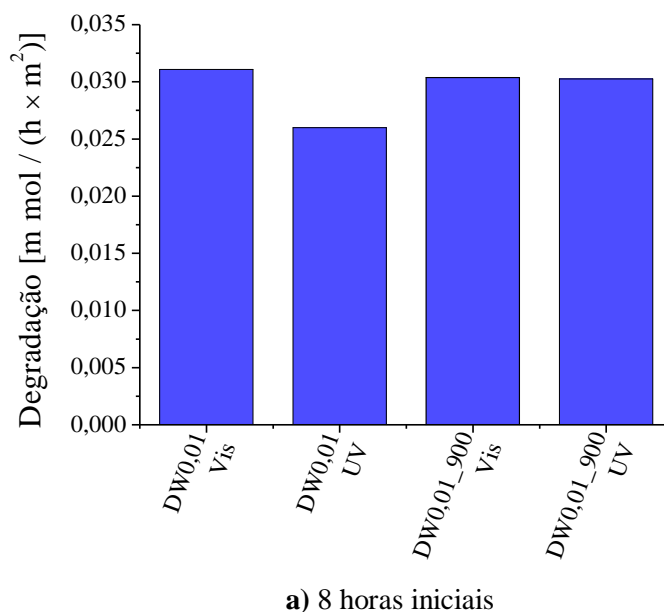


Figura 40: Capacidade de degradação das superfícies das camadas fotocatalíticas: a) 8 horas e b) 30 horas.

Pode verificar-se que durante as primeiras 8 horas de reação (Figura 40 a), tanto a DW0,01 como a DW0,01_900_4h apresentaram melhor desempenho fotocatalítico por ação de radiação Vis do que da radiação UV.

No final das 30 h de reação (Figura 40 b), a camada DW0,01_900_4h foi a que exibiu maior capacidade fotodegradativa sob a ação da radiação UV, seguindo-se a mesma camada, sob a ação da radiação visível. Pelo contrário, a camada TiW_SG apresentou uma degradação muito reduzida, tanto com radiação Vis como com UV, no final das 30 horas de reação.

Capítulo IV – Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

4. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

A realização do presente trabalho permitiu concluir que, entre os três pós de titânia puros, estudados em suspensão (*Aldrich*, *Kronos* e *Degussa P-25*), o que apresentou maior capacidade de fotodegradação das soluções azul de metileno preparadas, foi a *Degussa P-25*, quer sob a ação da radiação visível quer UV.

Os pós de titânia foram dopados com WO_3 , por dois métodos distintos (reação no estado sólido e sol-gel). No entanto, verificou-se que a dopagem não influenciou positivamente a atividade fotocatalítica das titânias, quando testadas em suspensão, na degradação de soluções aquosas de azul de metileno, quer sob a ação da radiação visível quer UV.

No estudo da atividade fotocatalítica das camadas fixadas às peças cerâmicas, a que demonstrou melhor desempenho foi a preparada por reação no estado sólido (camada DW0,01_900_4h). Esta apresentou valores muito promissores para fotoatividade sob a ação da radiação visível. A camada DW0,01_900_4h promoveu uma degradação de 49% e 47%, sob radiação visível e UV, respetivamente, nas 8 horas iniciais de reação. Ao final das 30 horas, a camada DW0,01_900_4h conseguiu atingir os 83% de fotodegradação, sob ação da radiação visível, e de 87%, sob radiação UV.

Em conclusão, neste trabalho conseguiu-se preparar peças cerâmicas com um revestimento fotocatalítico capazes de degradar efluentes corados por ação de radiação visível.

Algumas das sugestões de trabalhos de investigação futuros, no âmbito do presente trabalho passam por:

- Estudar a eficiência fotocatalítica das camadas de titânia dopadas com tungsténio na descontaminação gasosa.
- Otimizar as condições de deposição das camadas fotocatalíticas para conseguir uma maior adesão e controlar a quantidade de titânia depositada;
- Otimizar as condições de sinterização das camadas aplicadas nas peças cerâmicas.

Capítulo IV – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

- Determinar o tempo de vida útil das peças cerâmicas revestidas com camada fotocatalítica e a diminuição da sua capacidade de degradação, durante o seu tempo de vida.

Referências Bibliográficas

Referências bibliográficas

1. Chatterjee, D. e Dasgupta S., *Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005. **6**(2–3): p. 186-205.
2. Plantard, G., Janin, T., Goetz, V. e Brosillon, S., *Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **115–116**(0): p. 38-44.
3. Fernández-Ibáñez, P., Blanco, J., Malato, S. e Nieves, F. J. de las., *Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis*. Water Research, 2003. **37**(13): p. 3180-3188.
4. Renz, C., *Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren*. Helvetica Chimica Acta, 1921. **4**(1): p. 961-968.
5. Baur, E. e Perret, A., *Über die Einwirkung von Licht auf gelöste Silbersalze in Gegenwart von Zinkoxyd*. Helvetica Chimica Acta, 1924. **7**(1): p. 910-915.
6. Goodeve, C.F. e Kitchener, J.A., *Photosensitisation by titanium dioxide*. Transactions of the Faraday Society, 1938. **34**(0): p. 570-579.
7. Kennedy, D.R., Ritchie M. e Mackenzie J., *The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide*. Transactions of the Faraday Society, 1958. **54**(0): p. 119-129.
8. Hashimoto, K., Hiroshi, I. e Fujishima, A., *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*. Japanese Journal of Applied Physics, 2005. **44**: p. 8269-8285.
9. Fujishima, A. e Honda, K., *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
10. Fujishima, A. e Zhang, X., *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 2006. **9**(5–6): p. 750-760.

Referências Bibliográficas

11. Frank, S.N. e Bard, A.J., *Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(1): p. 303-304.
12. Wang, R., Hashimoto, K., Fujishima, A., Chikuni, M., Kojima, E., Kitamura, A., Shimohigoshi, M. e Watanabe, T., *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 1997(388): p. 431-432.
13. Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T. e Fujishima, A., *Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications*. Electrochimica Acta, 2012. **84**(0): p. 103-111.
14. Jardim, W. e Nogueira, R., *A fotocatalise heterogénea e a sua aplicação ambiental*. Química Nova, 1998. **21**(1): p. 69-71.
15. Amorim, C., Leão M. e Moreira, R., *Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.*, 2009. **14**(4): p. 543-550.
16. Pires, R., *Optimização industrial de revestimentos cerâmicos com propriedades fotocatalíticas*, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro.
17. Fujishima, A., Zhang, X., e Tryk D., *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, 2008. **63**(12): p. 515-582.
18. Oliveira, V., *Síntese de nanofitas de titanatos de sódio com pontencil fotocatalítico bactericida*, Centro Tecnológico 2011, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.
19. Robertson, P., *Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process*. Journal of Cleaner Production, 1996. **4**(3-4): p. 203-212.
20. Saepurahman, A., e Chong, F., *Dual-effects of adsorption and photodegradation of methylene blue by tungsten-loaded titanium dioxide*. Chemical Engineering Journal, 2010. **158**(3): p. 418-425.

21. Di Paola, A., Cufalo, G., Addamo, M., Bellardita, M., Campostrini, R., Ischia, M., Ceccato, R. e Palmisano, L., *Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. **317**(1–3): p. 366-376.
22. Tayade, R., Surolia, P., Kulkarni, R. e Jasra, R., *Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂*. Science and Technology of Advanced Materials, 2007. **8**(6): p. 455-462.
23. Gummy, D., Rincon, A., Hajdu, R. e Pulgarin, C., *Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study*. Solar Energy, 2006. **80**(10): p. 1376-1381.
24. Di Paola, A., García-López, E., Marcì, G. e Palmisano, L., *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **211–212**(0): p. 3-29.
25. Henderson, M., *A surface science perspective on photocatalysis*. Surface Science Reports, 2011. **66**(6–7): p. 185-297.
26. Georgieva, J., Valova, E., Aramyanov, S., Philippidis, N., Poullos, I. e Sotiropoulos, S., *Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂–WO₃ photoanodes*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **211–212**(0): p. 30-46.
27. Li, X., Li, F., Yang, C., e Ge, W., *Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001. **141**(2–3): p. 209-217.
28. Song, H., Jiang, H., Liu, X. e Meng, G., *Efficient degradation of organic pollutant with WO_x modified nano TiO₂ under visible irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006. **181**(2–3): p. 421-428.

Referências Bibliográficas

29. Fujishima, A., Zhang, X., e Tryk, D., *Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(14): p. 2664-2672.
30. Minabe, T., Tryk, D., Sawunyama, P., Kikuchi, Y., Hashimoto, K. e Fujishima, A., *TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. **137**(1): p. 53-62.
31. Ohko, Y., Iuchi, K., Niwa, C., Tatsuma, T., Nakashima, T., Iguchi, T., Kubota, Y. e Fujishima, A., *17 β -Estradiol Degradation by TiO₂ Photocatalysis as a Means of Reducing Estrogenic Activity*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(19): p. 4175-4181.
32. Pereira, C., *Estudo do comportamento de nanopartículas de Dióxido de Titânio em diferentes suspensões*, Departamento de Ciências dos Materiais, 2010, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
33. <http://pt.scribd.com/egregolin/d/65867363-Sol-Gel#>, Maio de 2012.
34. Pedrosa, A., *Influência da Polarização Eléctrica no Crescimento de Hidroxiapatite para Implantes Ósseos*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa. p. 100.
35. Tarelho, J., *Actividade fotocatalítica de camadas de TiO₂ optimizadas*, Departamento de Cerâmica e do Vidro, 2011, Universidade de Aveiro: Aveiro.
36. http://www.u-modelismo.com/manuales/inicio_a_la_aerografia/, Junho de 2013.
37. Fonseca, H., *Quantificação de fases por difração cerâmico*, Departamento de Engenharia de Cerâmica e do Vidro, 2011, Universidade de Aveiro: Aveiro.
38. <http://9-4fordham.wikispaces.com/Electro+Magnetic+Spectrum+and+light>, Dezembro de 2012.
39. Galo, A. e Colombo M., *Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para*

- investigações de amostras com densidade óptica muito baixa*. Química Nova, 2009. **32**: p. 488-492.
40. http://www.anaseca.uac.pt/pdf_bioquimica/introd_espectrof.pdf, Dezembro de 2012.
 41. Soares, A.R., *Extracção em fase sólida de níquel em amostras aquosas e determinação por espectroscopia de reflectância difusa*, 2008, Universidade Federal de Viçosa Minas Gerais - Brasil. p. 65.
 42. http://www.lsmanalytical.com/lsmanalytical_spanish/index_analytical_SpecificArea.htm, Abril de 2012.
 43. <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/5/Cap%C3%DTulo%204.pdf>, Abril de 2012.
 44. <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=17&top=173.>, Dezembro de 2012.
 45. Gindl, M., Sinn, G., Gindl, W., Reiterer, A., e Tschegg, S., *A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **181**(1-3): p. 279-287.
 46. http://www.imal.ceride.gov.ar/imagenes/seminario/seminario-IMAL_2010-04-16.pdf, Setembro de 2012.
 47. Whang, T, Hsieh, M., e Chen H., *Visible-light photocatalytic degradation of methylene blue with laser-induced Ag/ZnO nanoparticles*. Applied Surface Science, 2012. **258**(7): p. 2796-2801.
 48. Mills, A., *An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films*. Applied Catalysis B: Environmental, (0).
 49. Gong, J., Yang, C., Pu, W., Zhang, J., *Liquid phase deposition of tungsten doped TiO₂ films for visible light photoelectrocatalytic degradation of dodecylbenzenesulfonate*. Chemical Engineering Journal, 2011. **167**(1): p. 190-197.

Referências Bibliográficas

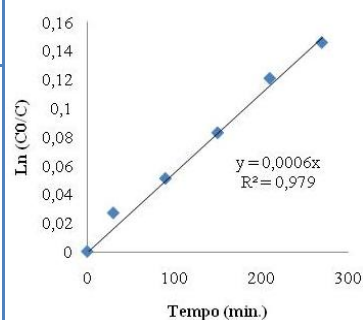
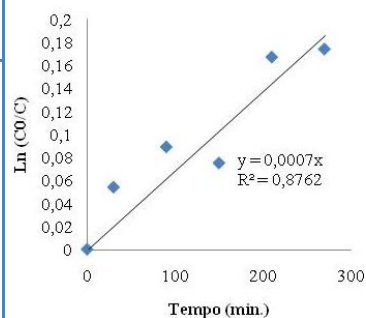
50. Ao, Y., Xu, J., Fu, D., Yuan, C., *A simple method for the preparation of titania hollow sphere*. Catalysis Communications, 2008. **9**(15): p. 2574-2577.
51. http://www.iq.ufrgs.br/ead/fisicoquimica/cineticaquimica/ordem_um.html, Julho de 2013.
52. Tobaldi, D., Pullar, R., Gualtieri, A., Seabra, M., Labrincha, J., *Sol-gel synthesis, characterisation and photocatalytic activity of pure, W-, Ag- and W/Ag co-doped TiO₂ nanopowders*. Chemical Engineering Journal, 2013. **214**(0): p. 364-375.
53. Hurum, D., Agrios, A., Gray, K., Rajh, T., Thurnauer, M., *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(19): p. 4545-4549.
54. Bakardjieva, S., Šubrt, J., Štengl, V., Dianez, M. e Sayagues, M., *Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(3-4): p. 193-202.
55. Kim, S. e S.H. Ehrman, *Photocatalytic activity of a surface-modified anatase and rutile titania nanoparticle mixture*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **338**(1): p. 304-307.
56. Sakulphaemaruehai, S., Pavasupree, S., Suzuki, Y., Yoshikawa, S., *Photocatalytic activity of titania nanocrystals prepared by surfactant-assisted templating method—Effect of calcination conditions*. Materials Letters, 2005. **59**(23): p. 2965-2968.

Anexos

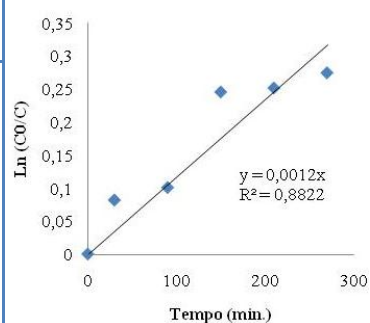
Anexo 1

Atividade fotocatalítica dos pós preparados por reação no estado sólido, sob ação da radiação Vis.

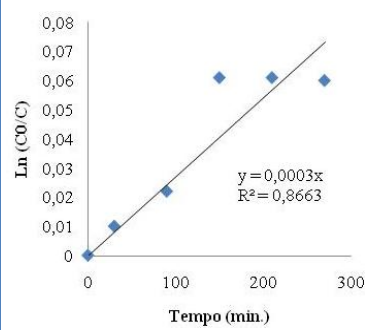
Aldrich					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,772	10,97	0,000	0,0007
t1	0	1,281	7,93	0,000	
t2	30	1,214	7,51	0,054	
t3	90	1,172	7,25	0,089	
t4	150	1,189	7,36	0,075	
t5	210	1,084	6,71	0,167	
t6	270	1,076	6,66	0,174	
A_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	2,001	12,38	0,000	0,0006
t1	0	1,416	8,76	0,000	
t2	30	1,378	8,53	0,027	
t3	90	1,346	8,33	0,051	
t4	150	1,303	8,06	0,083	
t5	210	1,254	7,76	0,121	
t6	270	1,224	7,57	0,146	
AW0,01_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,712	10,59	0,000	–
t1	0	1,577	9,76	0,000	
t2	30	1,537	9,51	0,026	
t3	90	1,528	9,46	0,032	
t4	150	1,523	9,42	0,035	
t5	210	1,524	9,43	0,034	
t6	270	1,459	9,03	0,078	
Kronos					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,929	11,94	0,000	–
t1	0	1,337	8,27	0,000	
t2	30	1,386	8,58	-0,036	
t3	90	1,325	8,20	0,009	
t4	150	1,357	8,40	-0,015	
t5	210	1,237	7,65	0,078	
t6	270	1,256	7,77	0,062	



K_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,695	10,49	0,000	0,0012
t1	0	1,251	7,74	0,000	
t2	30	1,153	7,13	0,082	
t3	90	1,131	7,00	0,101	
t4	150	0,978	6,05	0,246	
t5	210	0,972	6,01	0,252	
t6	270	0,95	5,88	0,275	
KW0,01_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,794	11,10	0,000	–
t1	0	1,668	10,32	0,000	
t2	30	1,65	10,21	0,011	
t3	90	1,574	9,74	0,058	
t4	150	1,698	10,51	-0,018	
t5	210	1,67	10,33	-0,001	
t6	270	1,542	9,54	0,079	
Degussa P-25					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	-30	1,778	11,00	–
t1	0	0	1,244	7,70	
t2	30	30	0,981	6,07	
t3	90	90	1,064	6,58	
t4	150	150	0,979	6,06	
t5	210	210	1,022	6,32	
t6	270	270	1,066	6,60	
D_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,693	10,48	0,000	–
t1	0	1,386	8,58	0,000	
t2	30	1,310	8,11	0,056	
t3	90	1,382	8,55	0,003	
t4	150	1,361	8,42	0,018	
t5	210	1,401	8,67	-0,011	
t6	270	1,414	8,75	-0,020	



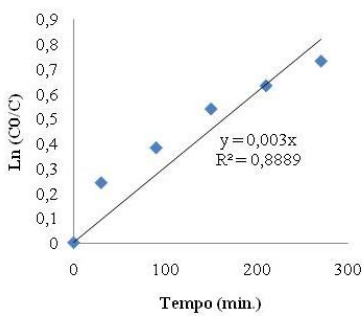
DW0,01_900_4h				
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	$\ln (C_0/C)$
t0	-30	1,758	10,88	0,000
t1	0	1,158	7,17	0,000
t2	30	1,147	7,10	0,010
t3	90	1,133	7,01	0,022
t4	150	1,090	6,75	0,061
t5	210	1,090	6,75	0,061
t6	270	1,091	6,75	0,060



Anexo 2

Atividade fotocatalítica dos pós preparados por reação no estado sólido, sob ação da radiação UV.

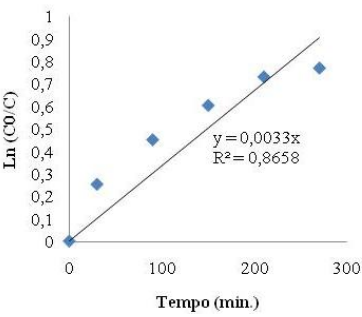
Aldrich					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	2,129	13,17	0,000	0,0030
t ₁	0	1,405	8,69	0,000	
t ₂	30	1,103	6,83	0,242	
t ₃	90	0,958	5,93	0,383	
t ₄	150	0,819	5,07	0,540	
t ₅	210	0,745	4,61	0,634	
t ₆	270	0,675	4,18	0,733	
A_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	1,738	10,75	0,000	0,0033
t ₁	0	1,138	7,04	0,000	
t ₂	30	0,884	5,47	0,253	
t ₃	90	0,725	4,49	0,451	
t ₄	150	0,622	3,85	0,604	
t ₅	210	0,548	3,39	0,731	
t ₆	270	0,527	3,26	0,770	
AW0,01_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	1,865	11,54	0,000	0,0009
t ₁	0	1,639	10,14	0,000	
t ₂	30	1,618	10,01	0,013	
t ₃	90	1,513	9,36	0,080	
t ₄	150	1,43	8,85	0,136	
t ₅	210	1,32	8,17	0,216	
t ₆	270	1,309	8,10	0,225	
Kronos					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	1,753	10,85	0,000	0,0038
t ₁	0	0,936	5,79	0,000	
t ₂	30	0,727	4,50	0,253	
t ₃	90	0,564	3,49	0,507	
t ₄	150	0,465	2,88	0,700	
t ₅	210	0,429	2,65	0,780	
t ₆	270	0,37	2,29	0,928	



ln (C₀/C)

Tempo (min.)

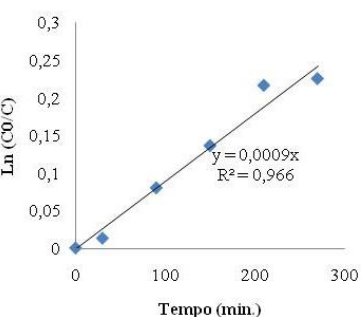
$y = 0,003x$
 $R^2 = 0,8889$



ln (C₀/C)

Tempo (min.)

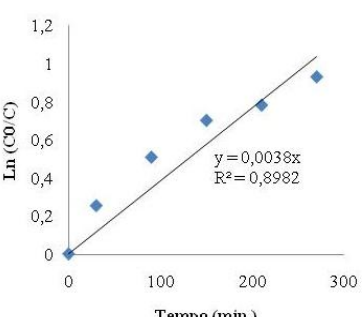
$y = 0,0033x$
 $R^2 = 0,8658$



ln (C₀/C)

Tempo (min.)

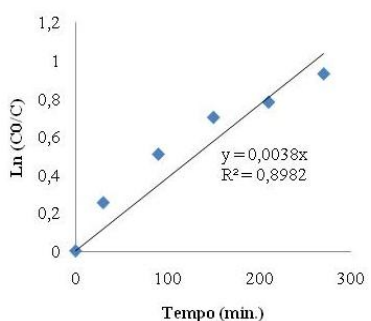
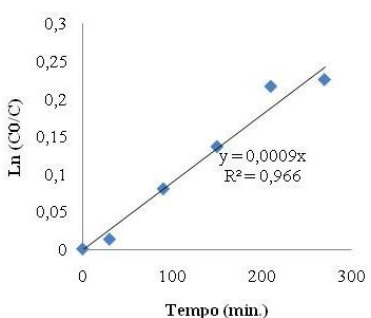
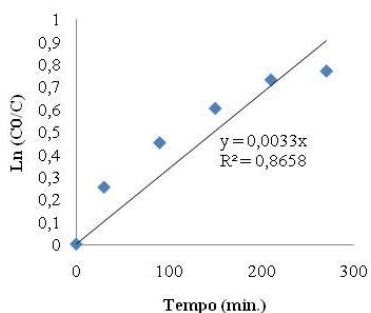
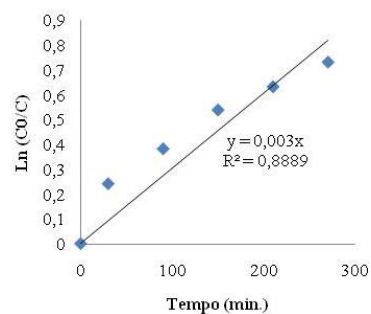
$y = 0,0009x$
 $R^2 = 0,966$



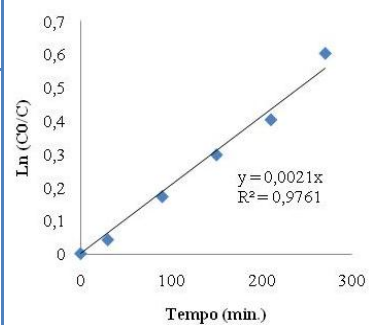
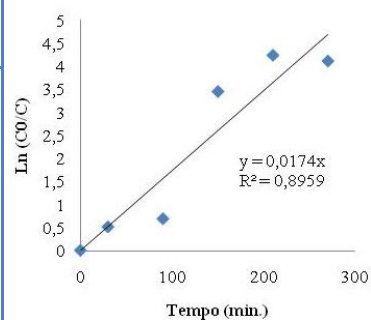
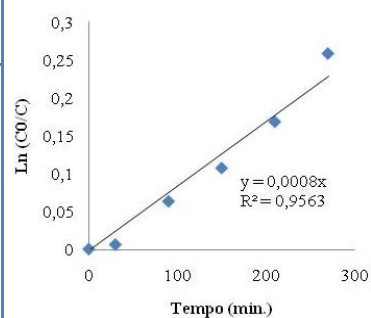
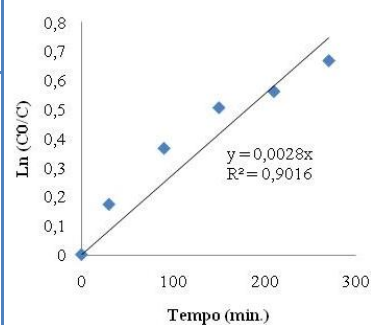
ln (C₀/C)

Tempo (min.)

$y = 0,0038x$
 $R^2 = 0,8982$

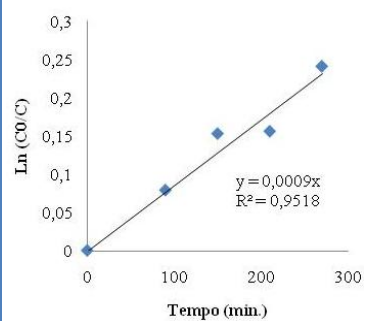


K_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,777	11,00	0,000	0,0028
t1	0	0,989	6,12	0,000	
t2	30	0,832	5,15	0,173	
t3	90	0,686	4,25	0,366	
t4	150	0,596	3,69	0,506	
t5	210	0,564	3,49	0,562	
t6	270	0,507	3,14	0,668	
KW0,01_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,743	10,79	0,000	0,0008
t1	0	1,551	9,60	0,000	
t2	30	1,542	9,54	0,006	
t3	90	1,456	9,01	0,063	
t4	150	1,393	8,62	0,107	
t5	210	1,311	8,11	0,168	
t6	270	1,198	7,41	0,258	
Degussa P-25					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,855	11,48	0,000	0,0174
t1	0	1,036	6,41	0,000	
t2	30	0,622	3,85	0,510	
t3	90	0,521	3,22	0,687	
t4	150	0,033	0,20	3,447	
t5	210	0,015	0,09	4,235	
t6	270	0,017	0,11	4,110	
D_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t0	-30	1,779	11,01	0,000	0,0021
t1	0	1,374	8,50	0,000	
t2	30	1,318	8,16	0,042	
t3	90	1,157	7,16	0,172	
t4	150	1,020	6,31	0,298	
t5	210	0,917	5,67	0,404	
t6	270	0,751	4,65	0,604	



Anexos

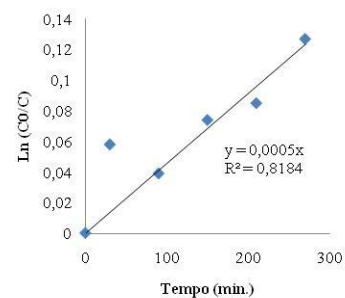
DW0,01_900_4h					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	$\ln (C_0/C)$	$k_{app} (min^{-1})$
t0	-30	1,727	10,69	0,000	0,0009
t1	0	1,012	6,26	0,000	
t2	30	1,014	6,27	-0,002	
t3	90	0,935	5,79	0,079	
t4	150	0,868	5,37	0,153	
t5	210	0,866	5,36	0,156	
t6	270	0,795	4,92	0,241	



Anexo 3

Atividade fotocatalítica dos pós preparados por sol-gel, sob ação da radiação Vis e UV.

TiW_SG – Radiação Vis					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	0,94	5,82	0,000	0,0005
t ₁	0	0,94	5,82	0,000	
t ₂	30	0,887	5,49	0,058	
t ₃	90	0,904	5,59	0,039	
t ₄	150	0,873	5,40	0,074	
t ₅	210	0,863	5,34	0,085	
t ₆	270	0,828	5,12	0,127	



TiW_SG – Radiação UV					
t	Tempo (min)	Abs	Conc. (ppm)	ln (C ₀ /C)	k _{app} (min ⁻¹)
t ₀	-30	0,92	5,69	0,000	0,0016
t ₁	0	0,907	5,61	0,000	
t ₂	30	0,883	5,46	0,027	
t ₃	90	0,794	4,91	0,133	
t ₄	150	0,741	4,59	0,202	
t ₅	210	0,642	3,97	0,346	
t ₆	270	0,575	3,56	0,456	

