

Ponencia 7 - C

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE VIDRIADOS CERÁMICOS

O.Ruiz¹, F. Sanmiguel¹, C. Gargori², F.Galindo², G. Monrós²

¹TORRECID S.A. Alcora (España)

²Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaime I, Castellón (España)

Palabras Clave: fotocatalisis, depuración y vidriado cerámico

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de cualquier tratamiento de depuración de aguas es eliminar contaminantes presentes en un efluente, de tal manera que una vez tratado cumpla las especificaciones legales en materia de vertido[1]. Los procesos y tecnologías de que se dispone actualmente para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos y se pueden dividir en los siguientes grupos generales:

- **Tratamientos naturales:** Se basan en el uso de reactivos naturales. Constituyen técnicas como el Filtro Verde ó el Lagunaje. No suelen ser muy utilizados dada su baja efectividad.
- **Tratamientos primarios:** Se incluye aquellos procesos que tienen como misión la separación por medios físicos de partículas en suspensión presentes en el agua a tratar. Entre estos métodos se encuentran la Decantación, Homogeneización, Cribado ó Filtrado, Coagulación-Floculación, Precipitación y Neutralización.
- **Tratamientos secundarios:** Fundamentalmente consisten en procesos biológicos empleados para degradar la materia orgánica biodegradable. Los tratamientos secundarios se agrupan en dos grandes grupos: los procesos aerobios y anaerobios. Son relativamente baratos pero poco efectivos con contaminantes tóxicos (como los plaguicidas).
- **Tratamientos terciarios:** Tradicionalmente se han considerado los tratamientos terciarios como procesos de afino para sustraer los contaminantes que no han podido ser eliminados en las fases de tratamiento anteriores. Se suelen incluir procesos como Adsorción, Intercambio Iónico, Ultrafiltración, Procesos con Membranas, Electrodiálisis, “Stripping”, Desinfección, Procesos de Oxidación convencionales y procesos de oxidación avanzada también denominados AOP.

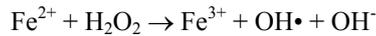
En la actualidad se tiende hacia la utilización cada vez mayor de tratamientos terciarios, tanto para cumplir las normativas sobre calidad del agua (cada vez más exigentes) como para lograr un reciclado más efectivo. Dentro de los tratamientos terciarios, los AOP constituyen una de las técnicas más avanzadas en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos. La ventaja de esta técnica frente a otras estriba en la posibilidad de eliminar productos orgánicos tales como plaguicidas, colorantes orgánicos y biocidas, que no son tratables mediante otras técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y su baja biodegradabilidad[2-5].

Los procesos de oxidación avanzada son procesos de tratamiento terciario basados en la generación de especies fuertemente oxidantes. Entre los AOPs, aquellos que producen radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) son los que tienen más éxito, ya que esta especie es fuertemente oxidante (potencial de oxidación 2.8eV). Estos radicales al ser agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de descomponer los compuestos orgánicos y convertirlos en inocuos. Para generar estos radicales se parte de procesos fotocatalíticos.

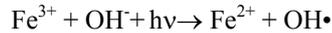
La fotocatalisis es un proceso catalítico según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible (catalizador). En función del catalizador se diferencian dos tipos de fotocatalisis:

- **Fotocatalisis homogénea:** En este caso el catalizador (normalmente hierro) está disuelto en el agua que contiene los contaminantes a tratar, por lo que todos los elementos que intervienen en el proceso se encuentran en la misma fase. El proceso fotocatalítico homogéneo más conocido es el foto-Fenton basado en la utilización del reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo

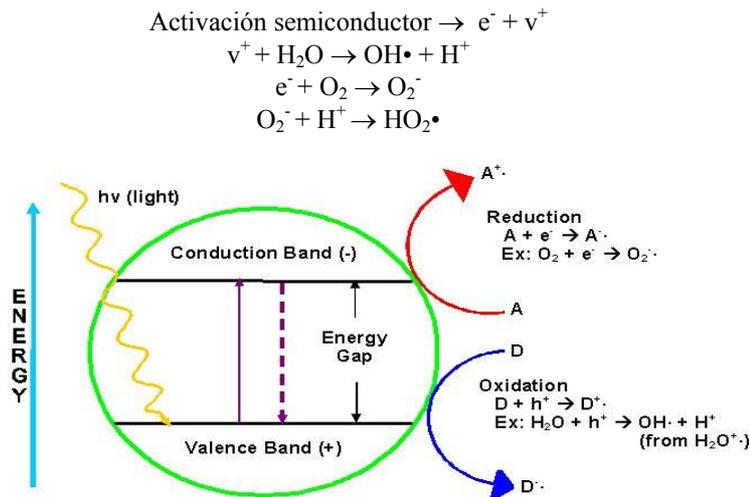
XIX)[6]. El reactivo ó método de Fenton es una mezcla de sales de hierro(II) y peróxido de hidrógeno que produce el radical hidroxilo como especie activa según la siguiente reacción:



En el proceso foto-Fenton se utiliza la luz solar ó UV lo que permite obtener radicales $\text{OH}\cdot$ adicionales y regenerar el ion Fe^{2+} que actúa como catalizador homogéneo, de acuerdo con la reacción:



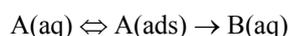
- **Fotocatálisis heterogénea:** En la fotocatalisis heterogénea se emplea un sólido semiconductor (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , CdS , ZnS , etc) que forma una dispersión bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido-líquido ó sólido-gas. El mecanismo de fotorreacción comienza cuando el semiconductor es irradiado con fotones cuya energía es igual ó mayor a la separación energética existente entre la banda de valencia y la de conducción (E_g). En esta situación, tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia. Simultáneamente, tiene lugar una adsorción de los contaminantes y el foto-hueco genera un radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que oxidará el contaminante adsorbido. El flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado tal y como se muestra en el esquema de la Figura 1.



Desde el punto de vista espectroscópico, las especies semiconductoras se caracterizan por presentar una única banda ancha de absorción en la zona del violeta-azul, asociada a la transferencia de carga desde la banda de valencia a la de conducción. La frecuencia umbral ν a partir de la que es efectiva la absorción determina la energía de band-gap E_g , siendo $E_g = h\nu$ donde h es la constante de Planck ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Js). Los valores de E_g de la mayoría de los semiconductores implican el uso de luz en la zona del ultravioleta durante los procesos de depuración fotocatalítica.

Los procesos de degradación fotocatalítica eficaces deberían producir la mineralización completa de los substratos degradados, sin embargo, muchas veces el proceso se finaliza en compuestos intermedios si éstos no presentan toxicidad ó no hay riesgos de exposición a los mismos.

En general la degradación fotocatalítica sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood [7-9]. En los procesos de catálisis heterogénea el modelo de Langmuir-Hinshelwood considera la reacción entre dos especies adsorbidas sobre el catalizador (adsorbatos). El fundamento de este modelo es una reacción unimolecular que se puede representar según el siguiente equilibrio:



La etapa limitante ó determinante del mecanismo es la etapa de descomposición en la superficie del catalizador, de manera que la velocidad de reacción considerada de pseudoprimer orden es el producto de la constante cinética asociada a la descomposición por la concentración de adsorbato Θ_A dada por la ecuación de adsorción de Langmuir

$$\Theta_A = \frac{Kc}{1 + Kc} [1]$$

En definitiva, la velocidad de eliminación ó degradación del sustrato r viene dada por la siguiente ecuación:

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

donde k es la constante de velocidad dependiente de la intensidad luminosa, K es la constante de adsorción y c es la concentración del sustrato que se pretende degradar.

A baja adsorción y también a baja concentración, ($Kc \ll 1$) la ecuación [2] resulta ser una cinética de pseudo primer orden:

$$r = kKc [3]$$

separando variables:

$$\frac{dc}{dt} = kKc \Rightarrow \frac{dc}{c} = kKdt [4]$$

e integrando entre las condiciones iniciales $t=0$, $c=c_0$ y a un tiempo t se obtiene la ecuación integrada [5].

$$\ln \frac{c}{c_0} = kKt [5]$$

Si definimos el periodo de semivida $t_{1/2}$ ó vida media al tiempo necesario para reducir, en estas condiciones, la concentración del sustrato a la mitad, la ecuación [5] queda de la siguiente manera:

$$\ln \frac{c_0/2}{c_0} = kKt_{1/2} [6]$$

Resultando:

$$t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{kK} [7]$$

Si por el contrario la adsorción es alta y/o la concentración alta ($Kc \gg 1$), la ecuación [2] se reduce a una cinética de orden cero y por tanto, la adsorción domina el proceso:

$$r = k [7]$$

En este sentido se puede afirmar que la velocidad de reacción presenta una dependencia con la concentración según la figura 2 donde se observa una cinética de pseudoprimer orden a bajas concentraciones y una cinética de orden cero a altas.

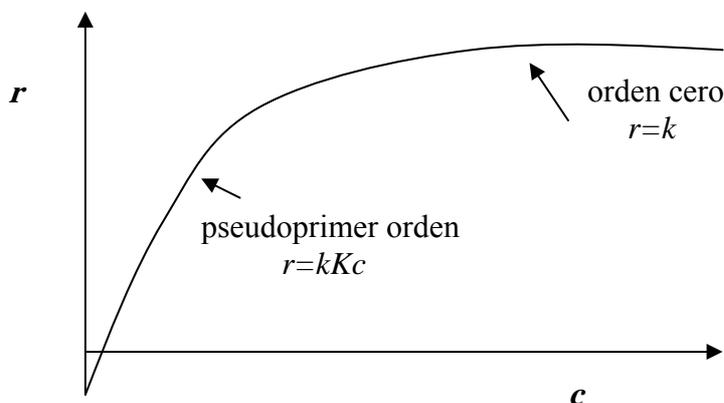


Figura 2. Evolución de la cinética en el mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

Los estudios de fotodegradación se realizan con diferentes especies que presentan absorción a una determinada longitud de onda λ . La variación de la absorción permite estudiar la degradación del indicador y por tanto, del proceso fotocatalítico, determinando experimentalmente el mencionado periodo de semivida ($t_{1/2}$). Entre otros, el ácido Naranja II, un colorante sulfonado monoazo de fórmula molecular $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$, se utiliza como colorante modelo en los estudios de degradación fotocatalítica.

2. OBJETIVO

La Anatasa es el semiconductor utilizado como agente fotocatalítico heterogéneo en la depuración de vertidos, existiendo en el mercado una amplia variedad de polvos fotocatalíticos de base Anatasa. El proceso de fotodegradación se basa en la formación de una suspensión de Anatasa en las aguas sometidas a tratamiento. Después de un tiempo de residencia se retira el fotocatalizador por decantación y se filtra el agua, lo que obliga a trabajar en régimen operativo discontinuo, generándose altos costes en el proceso.

En el presente trabajo se pretende evaluar la posibilidad de emplear diferentes tipos de vidriados cerámicos formados por diferentes fases cristalinas, como alternativa al uso de polvos de Anatasa en los procesos fotocatalíticos de tratamiento-depuración. Para ello se ha empleado el indicador Naranja II como trazador en el estudio del proceso de fotodegradación catalítica.

3. EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Como material de referencia con el que comparar el comportamiento fotocatalítico de los diferentes vidriados, se ha utilizado Anatasa comercial P25 suministrada por Degussa.

Por lo que respecta a los vidriados, se abordaron tres vías para la obtención de las diferentes fases cristalinas. Por una parte se han desarrollado esmaltes que contienen diferentes fritas que desvitrifican las fases deseadas. Para ello se prepararon suspensiones y se esmaltaron sobre un soporte previamente engobado. Posteriormente se cocieron por un ciclo de cocción estándar para revestimiento.

Para estudiar la influencia del porcentaje de fase circón desvitrificada en la actividad fotocatalítica, se prepararon mezclas en diferentes proporciones de una frita transparente estándar y una frita con un contenido del 12.5% en ZrO_2 . Las mezclas de fritas se molturaron conjuntamente y se obtuvieron las diferentes suspensiones empleando los aditivos habituales en la fabricación de esmaltes cerámicos. Seguidamente se esmaltaron sobre un soporte al que previamente se ha aplicado un engobe estándar de revestimiento, y el conjunto se sometió a una cocción por un ciclo estándar de revestimiento.

Finalmente una tercera vía ha consistido en el desarrollo de capas de lustre con diferente contenido en TiO_2 sobre un soporte vidriado ya cocido. Para ello se han preparado diferentes composiciones serigráficas compuestas por la mezcla de un alcóxido de Ti junto con los aditivos necesarios para su correcta aplicación. Una vez aplicada la serigrafía, se sometió a un ciclo de cocción con una temperatura máxima de $790^{\circ}C$.

3.2 Técnicas de caracterización

La actividad fotocatalítica de los diferentes vidriados se ha caracterizado empleando el colorante monoazo Naranja II. La concentración de la disolución empleada es de $0,6 \cdot 10^{-4}$ M tamponado a pH 7.4 ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 3.31 g. y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ 33.77 g. aforados a 1 L).

A partir del espectro de la disolución de Naranja II se estableció como longitud de onda de medida para el seguimiento colorimétrico 485 nm.

La irradiación se realiza con lámpara de Mercurio de media presión de 125W de potencia. El espectro de emisión presenta tres líneas características a 254nm, 313nm y 365 nm.

Se realizó la caracterización fotocatalítica tanto de la Anatasa comercial en polvo como de los diferentes vidriados obtenidos. En todos los casos se preparó una disolución de 1 litro de NaranjaII según las concentraciones indicadas anteriormente. Dicha disolución se introdujo en un recipiente que contenía la lámpara de Mercurio según se muestra en la figura 3. En el caso de la Anatasa en polvo, el procedimiento de medida de la actividad fotocatalítica consistió en estudiar la degradación de 1litro de disolución de Naranja II que contiene una suspensión de 0.5g de Anatasa midiendo la variación de la banda a 485nm cada cierto intervalo de tiempo. La caracterización de los vidriados se realizó introduciendo en el reactor seis piezas de dimensiones 14x4cm junto con la disolución de Naranja II. Al igual que en la Anatasa, cada cierto tiempo se tomaba una alícuota y se medía la variación de la banda a 485nm. Finalmente en todos los casos se realiza una representación del tiempo frente a la absorbancia a 485 nm. A partir de dicha gráfica es posible observar la evolución de la degradación del Naranja II así como el tiempo de semivida obtenido en cada caso.



Figura 3. Celda de degradación fotocatalítica.

Dado que todo proceso fotocatalítico lleva asociado el fenómeno de fotólisis (degradación no catalizada), se evaluó también un ensayo blanco sin presencia de polvo fotocatalizador ni baldosas cerámicas con el fin de determinar el tiempo a partir del cual la degradación corresponde a un fenómeno de fotólisis y no existe fotocatalisis.

Además del estudio y caracterización fotocatalítica, se han empleado otras técnicas de caracterización de los materiales.

Dado que la fotoactividad es un fenómeno superficial, la caracterización de las superficies esmaltadas se realizó por Difracción de rayos X rasante ó de bajo ángulo de incidencia. El empleo de esta técnica específica de difracción se justifica por la limitación del difractor convencional para estudiar capas finas ya que la penetración de los rayos X en la muestra es mucho mayor que el espesor de la capa y se detectan los cristales subyacentes que no intervienen en el proceso fotocatalítico.

Si la superficie de la muestra se expone a la radiación en un ángulo bajo (típicamente $\leq 2^\circ\Theta$), la longitud efectiva del haz al atravesar la superficie aumenta un orden de magnitud. En el dispositivo de incidencia superficial se convierte la focalización de rayos X convencional de Bragg-Brentano, en un haz paralelo desacoplado montando un accesorio con rendija Soller en el que sus láminas se encuentran perpendiculares al plano de difracción [10]. En este estudio, llevado a cabo en un difractor Siemens D5000, se ha empleado una rendija de baja divergencia ($0,1^\circ$), una rendija Soller para limitar la divergencia axial en el lado del tubo y rendijas largas en el lado del detector (divergencias de $0.2^\circ\Theta$ ó $0.4^\circ\Theta$).

La espectroscopia UV-V-NIR de las superficies esmaltadas se realizó en un espectrofotómetro Lambda 2000 de Perkin Elmer mediante el método de reflectancia difusa. Los espectros de materiales semiconductores como los estudiados presentan una banda de transferencia de carga en el intervalo de frecuencias UV-V que se desplaza a longitudes de onda más bajas (energías más altas) cuando el tamaño de partícula del material es nanométrico. La energía de band gap del semiconductor, necesaria para que haya conductividad en el mismo, se mide a partir de la frecuencia umbral de absorción en el espectro.

Los estudios SEM-EDX (Microscopía electrónica de Barrido y Análisis por Dispersión de Energías de rayos X acoplado) se usaron para analizar la superficie del material depositado y su composición química.

El brillo de los diferentes vidriados fue medido con un brillómetro modelo 268 de Minolta usando el método convencional de comparación fotométrica de un vidrio estándar a diferentes ángulos de incidencia.

Con el fin de medir el grado de rugosidad de la superficie se utilizó el método convencional del palpador con un rugosímetro SM-3 de Kosaka Laboratory Ltd. que proporciona la media de las desviaciones respecto de la línea base R_a (rugosidad media) en un recorrido de alrededor de 5-10 cm del palpador por la superficie. Mediante el método de la interferometría diferencial se analizó la rugosidad micrométrica mediante medidas ópticas de reflexión de un mismo haz sobre la superficie a ensayo y una superficie estándar, la diferencia entre ambas reflexiones es proporcional a la topografía local de la zona de incisión (del orden de $0,1 \times 0,1$ mm).

4. RESULTADOS

4.1 Caracterización fotocatalítica de la Anatasa comercial y del esmalte base

Previamente al inicio del estudio fotocatalítico de los diferentes vidriados, se caracterizó la actividad fotocatalítica de la Anatasa y del esmalte base transparente así como el valor de degradación fotolítica del blanco, es decir, el tiempo de degradación cuando en el reactor únicamente se introduce el Naranja II sin Anatasa ni azulejos.

En la figura 4 se muestra las gráficas de evolución de la actividad fotocatalítica tanto del blanco como de la Anatasa comercial y del esmalte transparente base. A partir de estas gráficas, y siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood, se ha obtenido un tiempo de semivida ($t_{1/2}$) de 42.6 minutos para la Anatasa, 130 minutos para el esmalte transparente base y de 151 minutos para el blanco. En cuanto a la energía de band gap obtenida a partir del espectro de UV-V, la Anatasa presentó un E_g de 3.23 eV.

4.2 Efecto de la fase desvitrificada sobre la capacidad fotoquímica

Tal y como se ha comentado en el apartado 3.1, se ha estudiado la capacidad fotocatalítica de vidriados que desvitrifican diferentes tipos de fases cristalinas.

Todos los vidriados fueron caracterizados por difracción de rayos X rasante con el fin de determinar las fases cristalinas desvitrificadas en cada caso, indicando en la tabla 1 las fases detectadas.

VIDRIADO	FASE DESVITRIFICADA	FÓRMULA QUÍMICA
1	Titanita	$\text{CaTiO}(\text{SiO}_4)$
2	Celsiana	$\text{BaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$
3	Diópsido	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$
4	Diópsido + Anortita	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2 + \text{CaAl}(\text{SiO}_4)_2$
5	Anortita	$\text{CaAl}(\text{SiO}_4)_2$
6	Circón	ZrSiO_4
7	Casiterita	SnO_2
8	Gahnita	ZnAl_2O_4
9	Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
10	Sheelita	CaWO_4

Tabla 1. Fases cristalinas desvitrificadas.

Del estudio de degradación fotocatalítica, únicamente se detectó capacidad de degradación del Naranja II en los vidriados 5, 6 y 7 que desvitrifican Anortita, Circón y Casiterita respectivamente. En la figura 5 se muestran las gráficas de fotocatalisis de estas tres fases cristalinas con actividad fotocatalítica así como la correspondiente a la Anatasa comercial.

Los mejores resultados se observan en la muestra que desvitrifica Circón ya que mejora la actividad fotocatalítica del esmalte base un 33%. El vidriado que desvitrifica la Casiterita y la Anortita presentan mejoras inferiores, del orden del 12%. El resto de muestras desvitrificadas presentan cinéticas similares ó con peor actividad que el vidriado base. Conviene resaltar la fase cristalina Titanita ya que, si bien al esmalte base se aditivó Anatasa, la fase cristalina desarrollada no ha sido ésta ni tampoco su alótropo Rutilo sino el oxosilicato de titanita de baja capacidad fotocatalítica a pesar de ser una estructura de base Titanio. Este resultado evidencia la importancia de la fase semiconductor en las propiedades fotocatalíticas de los vidriados.

En la figura 6 se muestran los espectros UV-V de las fases que muestran actividad fotocatalítica y el vidriado que desvitrifica Titanita. A partir de dichos espectros se calculó la energía de band gap de cada fase cristalina (Tabla 2). Los cálculos de E_g parecen indicar que los valores superiores a 3.7eV con umbrales de absorción del orden de 300nm no presentan capacidad fotocatalítica en las condiciones experimentales de trabajo.

	$E_g(\text{eV})$	$t_{1/2}(\text{min})$
Anatasa	3,23	42,6
Anortita	3,60	120,4
Casiterita	3,50	112,0
Circón	3,65	87,3
Titanita	3,81	148,0

Tabla 2. Datos cinéticos de las muestras desvitrificadas

4.3 Efecto de la fracción de fase Circón en la capacidad de degradación fotocatalítica

Dado que la fase circón es la que presenta los mejores resultados de degradación fotocatalítica, se decidió estudiar la influencia del porcentaje de fase Circón desvitrificada en la capacidad de degradación fotocatalítica del Naranja II.

Para el estudio de la capacidad fotocatalítica se partió de una frita con un contenido en ZrO_2 del 12.5%. Mediante mezclas de esta frita con otra transparente, que no genera cristalizaciones, se obtuvieron vidriados con diferentes porcentajes de Circón que iban desde el 2.5% expresado en forma de ZrO_2 hasta el 12.5%. Cada una de las mezclas se esmaltó siguiendo las técnicas habituales para la obtención de vidriados

de monococción porosa. Posteriormente se sometieron a una cocción mediante un ciclo estándar. Finalmente se caracterizaron tanto desde un punto de vista cristalográfico (Difracción de rayos X) como espectroscópico (UV-V) y fotocatalítico (ensayo de degradación con Naranja II).

En la figura 7 se muestran los espectros de difracción de los diferentes vidriados. Como se puede observar a partir de un 4.5% de ZrO_2 en la frita se detecta claramente el pico de $ZrSiO_4$ desvitrificado durante la cocción.

Asimismo se obtuvieron los espectros de UV-V con el fin de calcular la energía de band gap propia de cada composición, los cuales se muestran en la gráfica 8. Los valores de E_g obtenidos en todas las composiciones ha sido de 3.65 eV.

Finalmente, y para completar el estudio de los diferentes vidriados que desvitrifican Circón, se realizó el estudio de degradación fotocatalítica. En la gráfica 9 aparecen las diferentes curvas de degradación fotocatalítica de las distintas composiciones así como la correspondiente al polvo de Anatasa. Como se puede observar en el gráfico, ninguna de las composiciones muestra una actividad fotoquímica próxima a la de la Anatasa si bien aquellas con mayor contenido en ZrO_2 en la frita desarrollan periodos de semivida más bajos que las composiciones con menor contenido.

En la tabla 3 se muestran los periodos de semivida obtenidos para cada composición:

%ZrO₂	2.5	4.5	6.5	8.5	10.5	12.5
t_{1/2}(min)	94.5	83.1	82.0	78.7	75.8	74.2

Tabla 3. Valores de $t_{1/2}$ en función del %ZrO₂ en frita

De los valores de E_g y periodos de semivida se puede concluir que, si bien en todos los casos la energía de band gap es 3.65eV, los periodos de semivida aumentan al disminuir el contenido de ZrO_2 en la frita lo que permite afirmar que el valor de band gap indica el carácter semiconductor del compuesto pero no determina exclusivamente la capacidad de degradación fotoquímica posterior. Por otra parte los valores del periodo de semivida disminuyen a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 en la frita lo que demuestra la existencia de cierta capacidad fotocatalítica de los vidriados de $ZrSiO_4$.

La disminución del periodo de semivida manteniéndose constante la energía de band gap indica la existencia de otras variables que también influyen en la capacidad de degradación fotoquímica. Un estudio de la evolución de la desvitrificación de los vidriados por microscopía electrónica de barrido así como del brillo y la rugosidad arrojan los resultados que se indican en la tabla 4.

%ZrO₂	2.5	4.5	6.5	8.5	10.5	12.5
Ra(μm)	0.10	0.07	0.14	0.43	1.17	1.05
Brillo 60°	94.8	94.4	92.2	74.3	59.2	11.2

Tabla 4. Valores de rugosidad y brillo

Tal y como se muestra en la figura 10, la evolución de la microestructura de la superficie de los vidriados con el aumento de la concentración de ZrO_2 en las muestras, revela la aparición de formas aciculares de cristales de Silicato de Circonio que van disminuyendo en tamaño con la concentración (la longitud de las acículas es de 2 μm en la muestra con un 2.5%ZrO₂ y se reduce progresivamente hasta 0.8μm en la muestra más concentrada).

Asimismo la concentración de acículas aumenta con la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición. De acuerdo con esta microestructura, el brillo de la superficie disminuye paulatinamente con la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición al tiempo que aumenta la rugosidad. La mayor cantidad y menor tamaño de los cristales de Circón permiten explicar la mejora de la actividad fotocatalítica con el aumento de la cantidad de ZrO_2 nominal en la composición disminuyendo progresivamente el periodo de semivida medido de

acuerdo con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Figura 11). En definitiva, el efecto de la concentración y morfología de los cristales resulta más determinante que los valores de Energía de band gap.

4.4 Estudio de la capacidad de degradación fotoquímica de películas de Anatasa depositadas sobre vidriados cerámicos

Dado que por la vía de la desvitrificación de fases cristalinas no se llega a cristalizar la fase TiO_2 sino el oxosilicato Titanita y teniendo en cuenta que, como es ampliamente conocido, los lustres de Titanio desarrollan la fase Anatasa, se decidió estudiar la capacidad de degradación fotocatalítica de estos lustres.

Para ello se depositaron capas con contenidos crecientes de TiO_2 sobre el vidriado estándar transparente de monococción porosa. Para realizar dicha deposición se emplearon los aditivos y vehículos serigráficos usuales en este tipo de aplicaciones. La segunda cocción se realizó a 790°C obteniéndose capas de lustre de diferente contenido en TiO_2 . Con el fin de confirmar la cristalización de Anatasa, se realizó un análisis por Difracción de Rayos X rasante. En la figura 12 se muestran los difractogramas correspondientes a las diferentes composiciones. En ellos se observa como se comienza a intuir la cristalización de Anatasa con un 0.6% de TiO_2 siendo completamente evidente dicha cristalización con una concentración de 2.0% TiO_2 .

Asimismo se procedió a caracterizar dichas capas, obteniéndose sus espectros UV-V (con los que se calculó la E_g) y las curvas de degradación fotocatalítica. En la figura 13 y 14 se muestran los espectros UV-V y degradación fotocatalítica respectivamente de las diferentes capas.

En la tabla 5 se indican los valores obtenidos de E_g y $t_{1/2}$ para las diferentes muestras. La energía de band gap medida oscila entre los 2.9eV para la muestra con un 0.2% TiO_2 que aumenta ligeramente hasta el 4% de TiO_2 . De acuerdo con el valor de esta energía, la actividad fotocatalítica de las muestras es excelente tal y como se evidencia con los periodos de semivida obtenidos ya que son similares ó inferiores al de la Anatasa en polvo de referencia. Además, el periodo de semivida disminuye de forma progresiva con el aumento de TiO_2 tal y como se muestra en la gráfica 15 dónde nuevamente, siguiendo el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, se ha representado el porcentaje de Anatasa frente al periodo de semivida.

% TiO_2	0.2	0.6	1.0	2.0	4.0
$E_g(\text{eV})$	2.89	2.90	2.90	3.03	3.03
$t_{1/2}(\text{min})$	49.3	40.0	44.8	37.9	34.5

Tabla 5. Valores de E_g y $t_{1/2}$ en función del % TiO_2 .

5. CONCLUSIONES

1. Se ha puesto de manifiesto la capacidad que tienen algunos vidriados que desvitrifican ciertas fases cristalinas de desarrollar actividad fotocatalítica para degradar el colorante orgánico Naranja II.
2. Los vidriados con fases cristalinas como Anortita, Casiterita y Silicato de Circonio mejoran la capacidad de degradación fotocatalítica respecto del vidriado transparente estándar inicial.
3. Al aumentar el contenido de Silicato de Circonio desvitrificado, disminuye el tiempo de semivida y por tanto, se mejora la capacidad de degradación fotoquímica del Naranja II.
4. Si bien los valores de Energía de band gap (E_g) en los vidriados tienen que ser bajos, esta condición es necesaria pero no suficiente para desarrollar la capacidad de degradación fotocatalítica de los mismos.
5. La evolución de la microestructura desempeña un papel importante en las propiedades fotocatalíticas de un vidriado ya que, para valores de E_g constantes, un aumento en la concentración de la fase desvitrificada de Circonio, así como del tamaño de cristal, supone una mejora en las propiedades fotocatalíticas.
6. La composición óptima, desde un punto de vista fotocatalítico (mínimo $t_{1/2}$), de los lustres de Ti corresponde a un contenido de TiO_2 del 4.0%.

7. Las capas de lustre de Titanio que cristalizan Anatasa desarrollan una capacidad de degradación fotocatalítica igual ó superior a la Anatasa en polvo lo que evidencia la potencialidad de emplear vidriados con lustre de Titanio en los procesos de depuración de vertidos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Water Treatment Handbook Degrément. 6ª Edición. Ed. Lavoisier Publishing, Paris (1991).
2. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chem. Rev., 93, 671-698 (1993).
3. C.P. Huang, Ch. Dong, Z. Tang, Waste Management, 13, 361-377 (1993).
4. US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, EPA/625/R-98/004(1998).
5. S. Malato, M.I. Maldonado, J. Blanco, “Descontaminación de aguas de lavado de plaguicidas mediante fotocátalisis solar”, CIEMAT, España, ISBN 84-7834-406-3 (2001).
6. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco J., “Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides”, Catal. Today, 54, pp. 309-319 (1999).
7. I.K. Konstantyinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, App. Catalyst B: Environmental 49(2004)1-14.
8. C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, Dyes and Pigments 49(2001)117-125.
9. Environmental photochemistry. Quantitative adsorption and FTIR studies during the TiO₂-Photocatalyzed degradation of Orange II, Langmuir 16(2000)1102-1108.
10. R.P. Goehner, M.O. Eatough, A study of grazing incidence configurations and their effect on X-ray diffraction data, Powder Diffraction 7(1992)2-5.

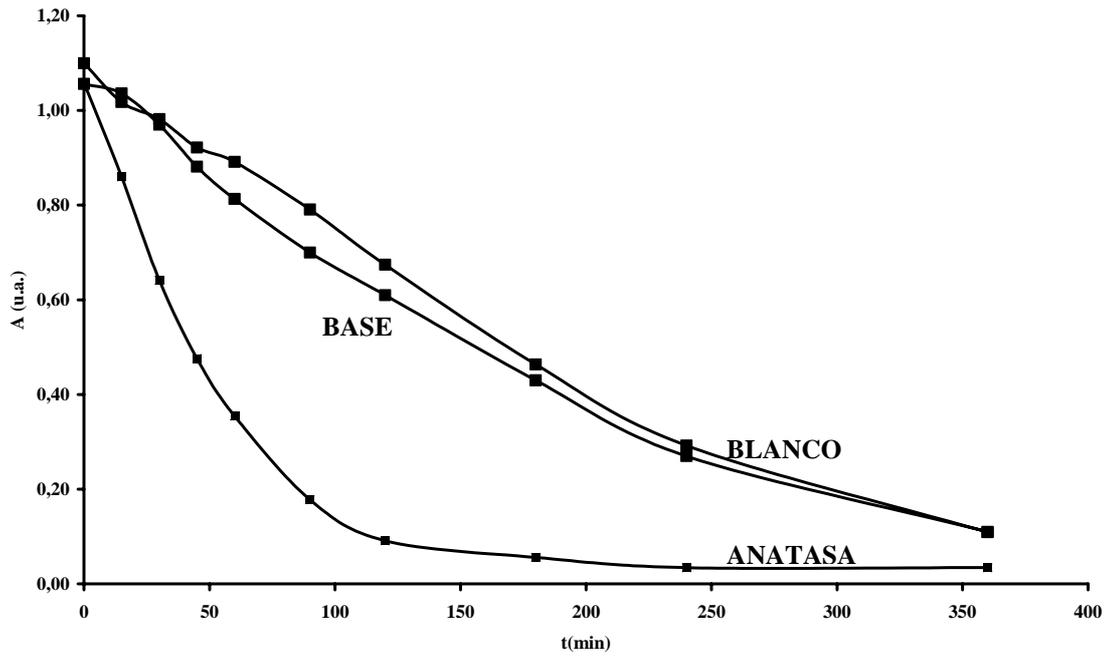


Figura 4. Evolución de la actividad fotocatalítica del blanco, esmalte base y la Anatasa comercial con el tiempo.

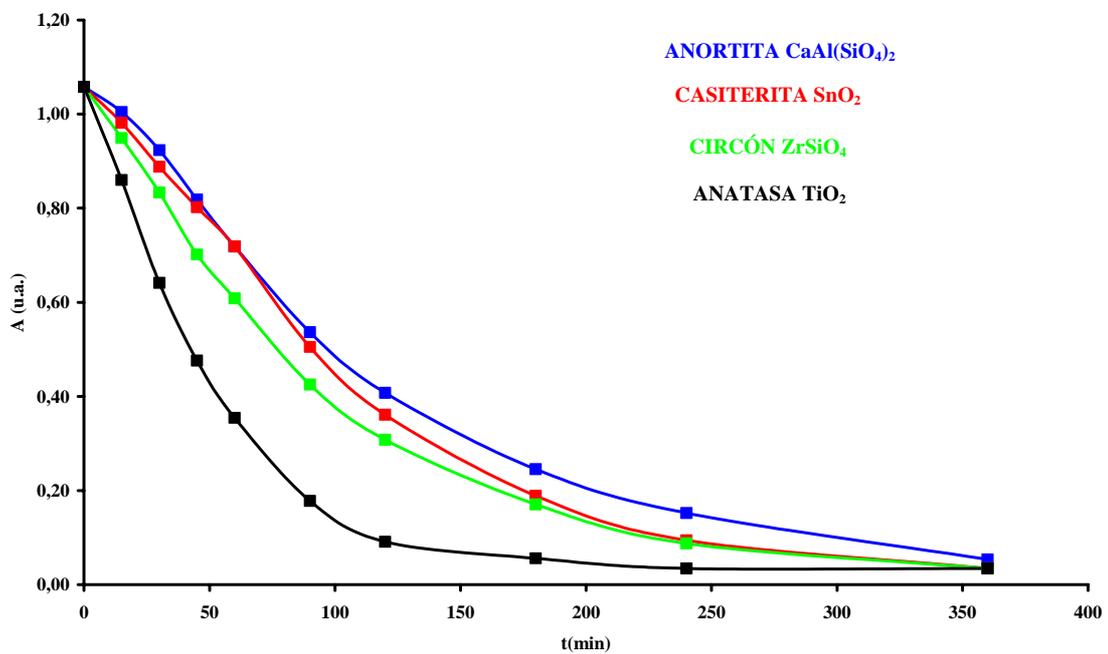


Figura 5. Evolución de la actividad fotocatalítica de la Anatasa comercial y de vidriados en los que desvitrifica Anortita, Casiterita y Circón.

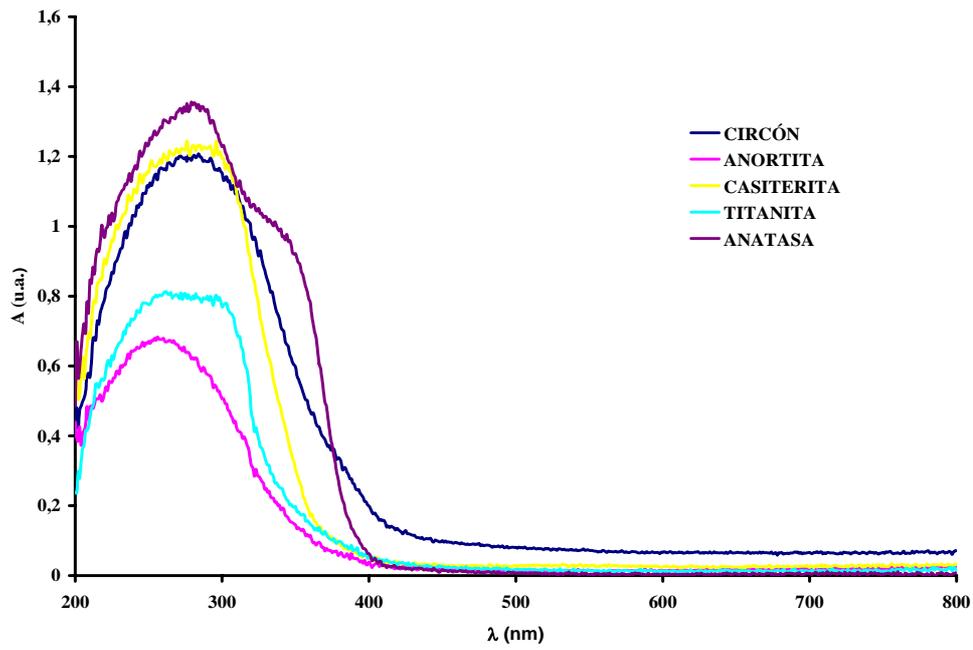


Figura 6. Espectros UV-V de la Anatasa comercial y de vidriados con las fases cristalinas Circón, Anortita, Casiterita y Titanita.

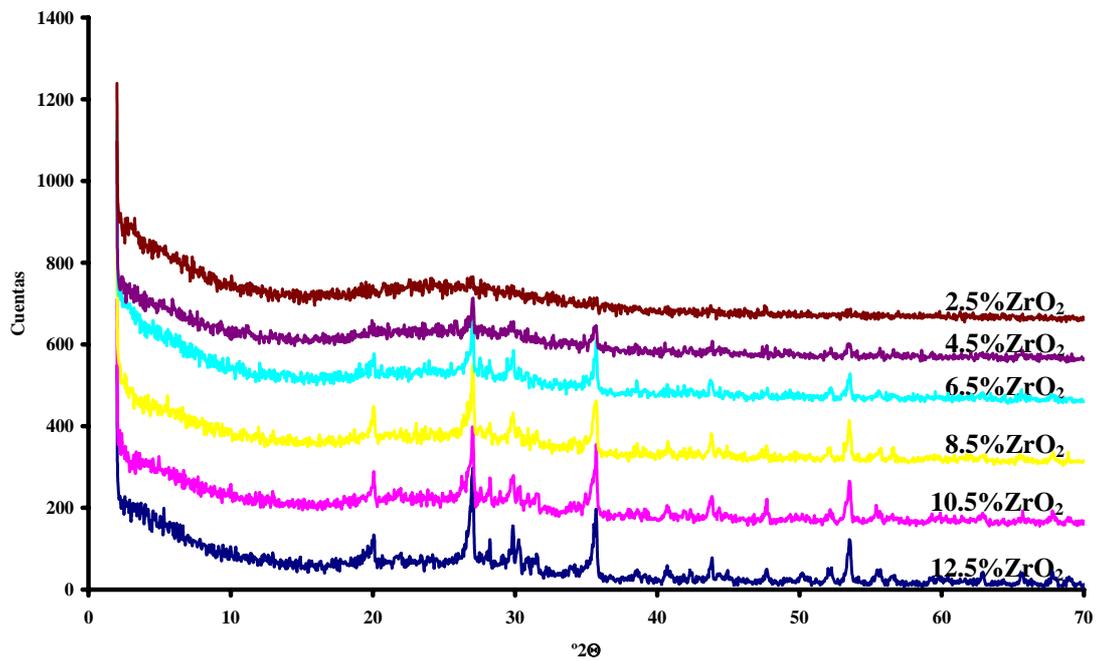


Figura 7. Difracción de rayos X rasante de vidriados que desvitrifican ZrSiO₄ a partir de diferentes contenidos de ZrO₂ antes de la cocción.

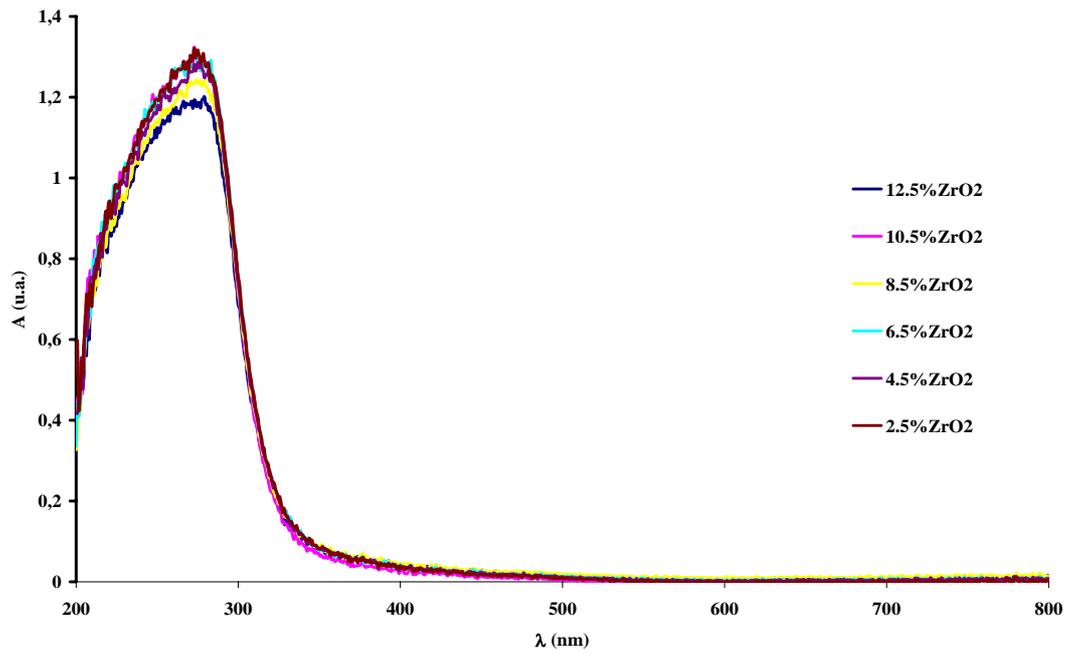


Figura 8. Espectros UV-V de los distintos vidriados que desvitrifican $ZrSiO_4$ a partir de diferentes contenidos de ZrO_2 antes de la cocción.

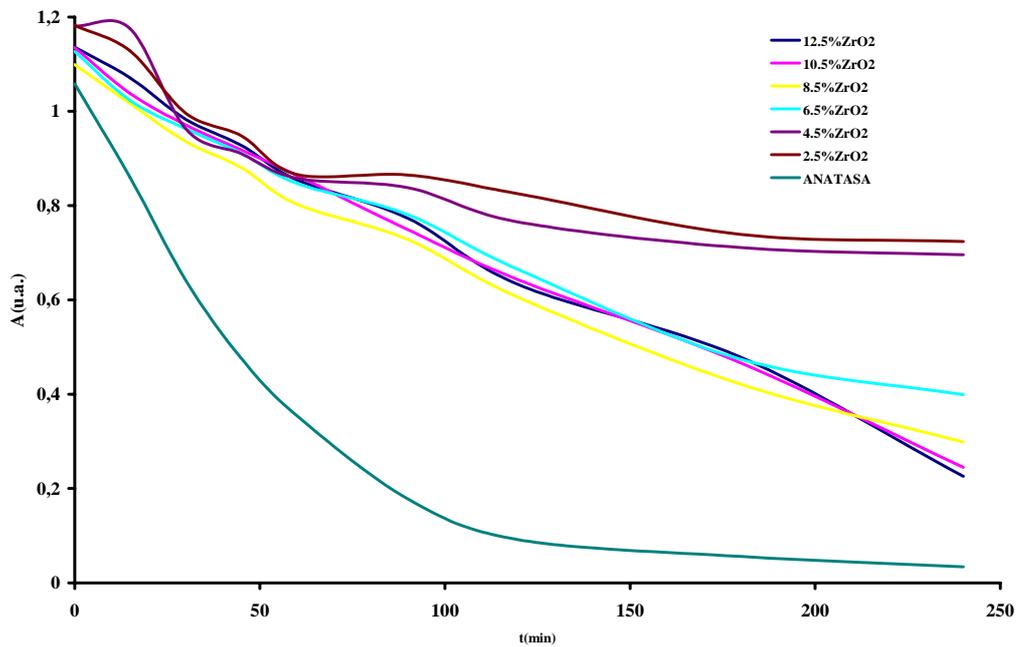


Figura 9. Evolución de la actividad fotocatalítica de la Anatasa comercial y de los vidriados que desvitrifican $ZrSiO_4$ a partir de diferentes contenidos de ZrO_2 antes de la cocción.

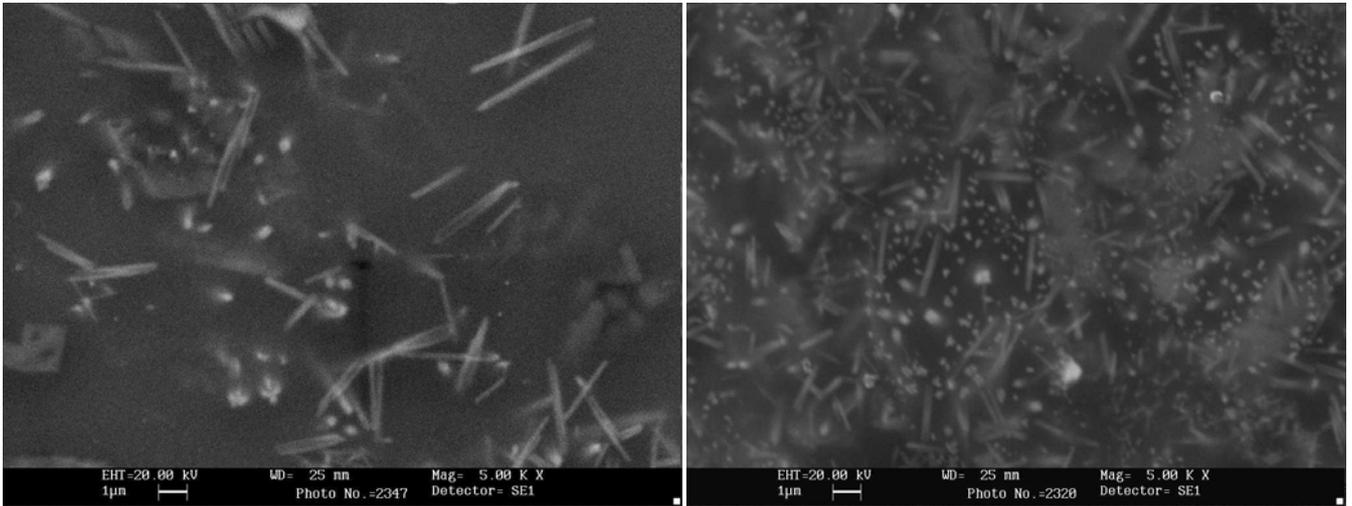


Figura 10. Fotos MEB de los vidriados obtenidos a partir de un 2.5%ZrO₂ (izquierda) y 12.5%ZrO₂ (derecha) en el esmalte.

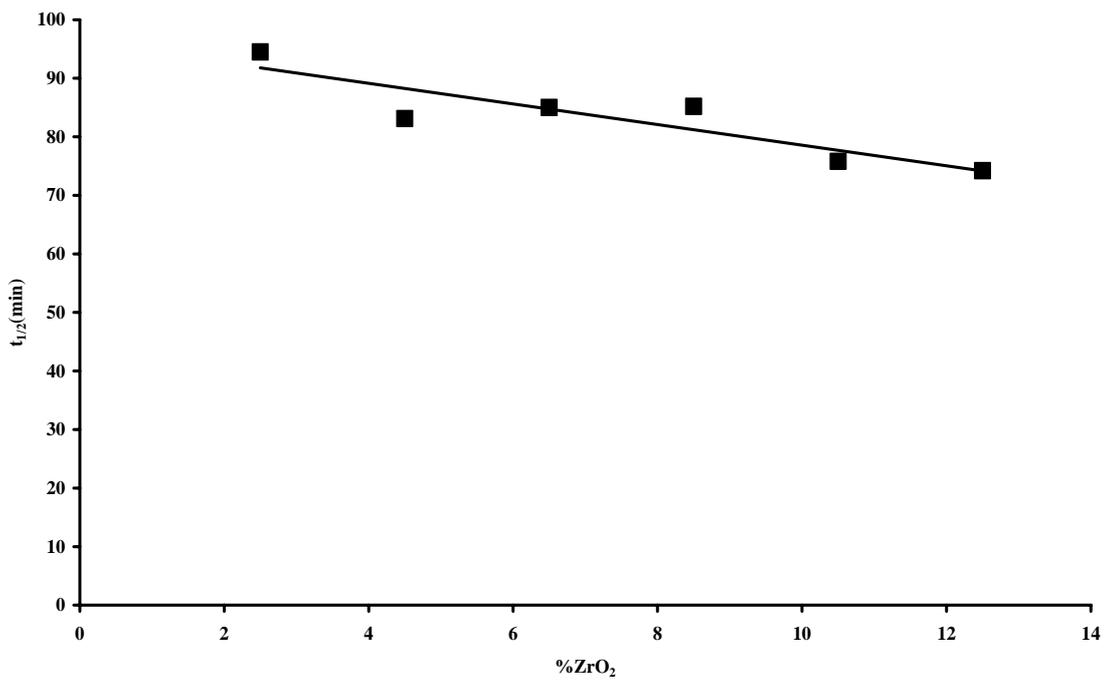


Figura 11. Variación del t_{1/2} con el %ZrO₂ en el esmalte.

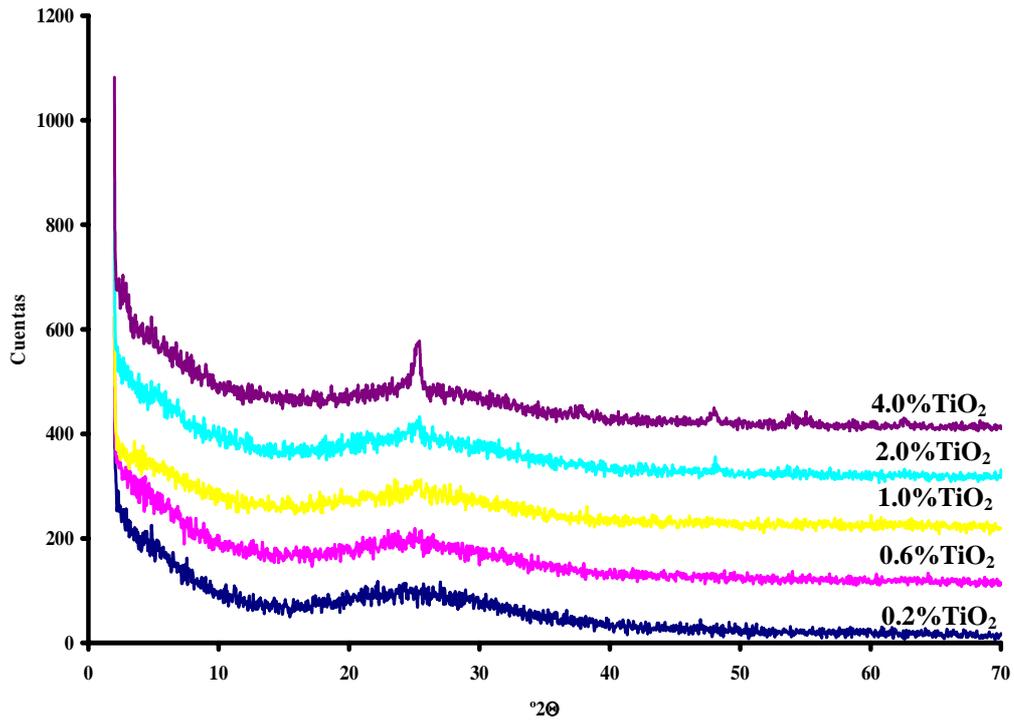


Figura 12. Difracción de rayos X rasante de las capas de lustre de Ti con diferentes contenidos en TiO₂.

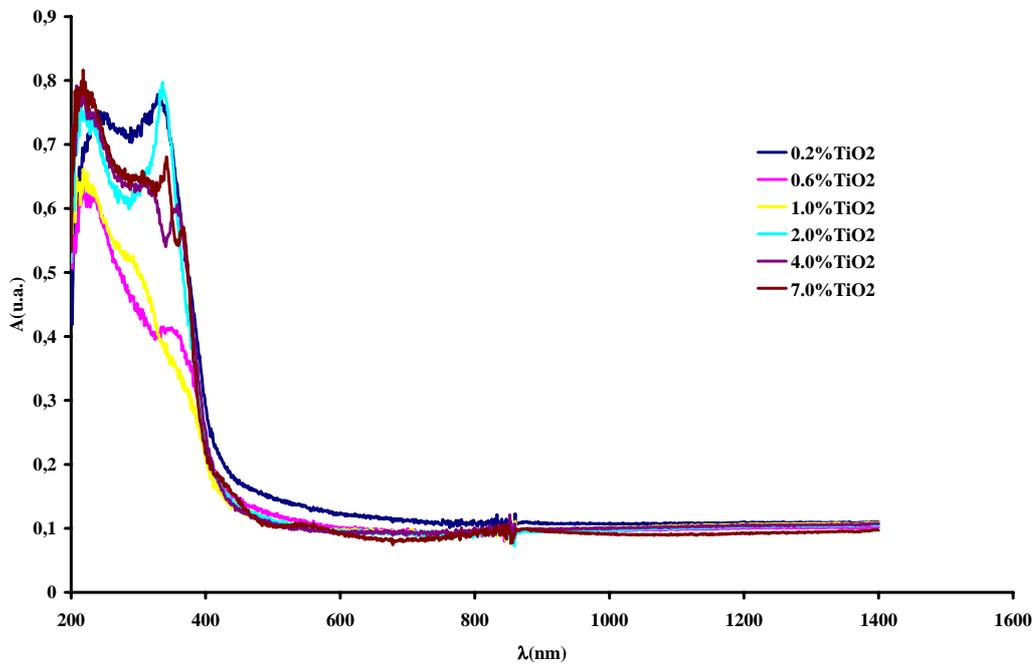


Figura 13. Espectros UV-V de los vidriados con lustre de Ti.

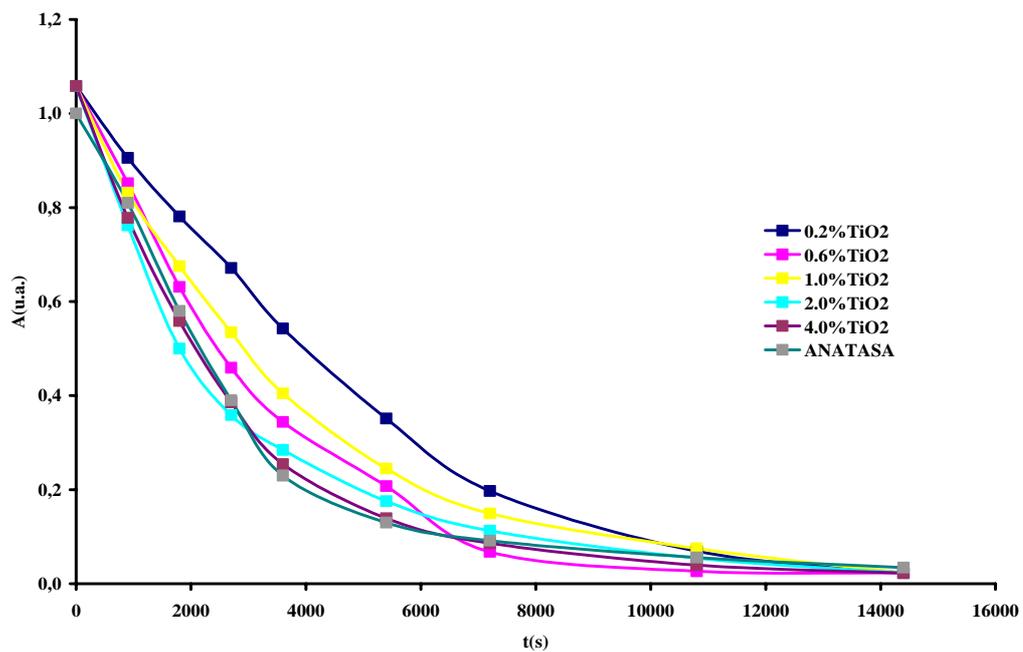


Figura 14. Evolución de la actividad fotocatalítica de los diferentes lustres de Ti y de la Anatasa comercial.

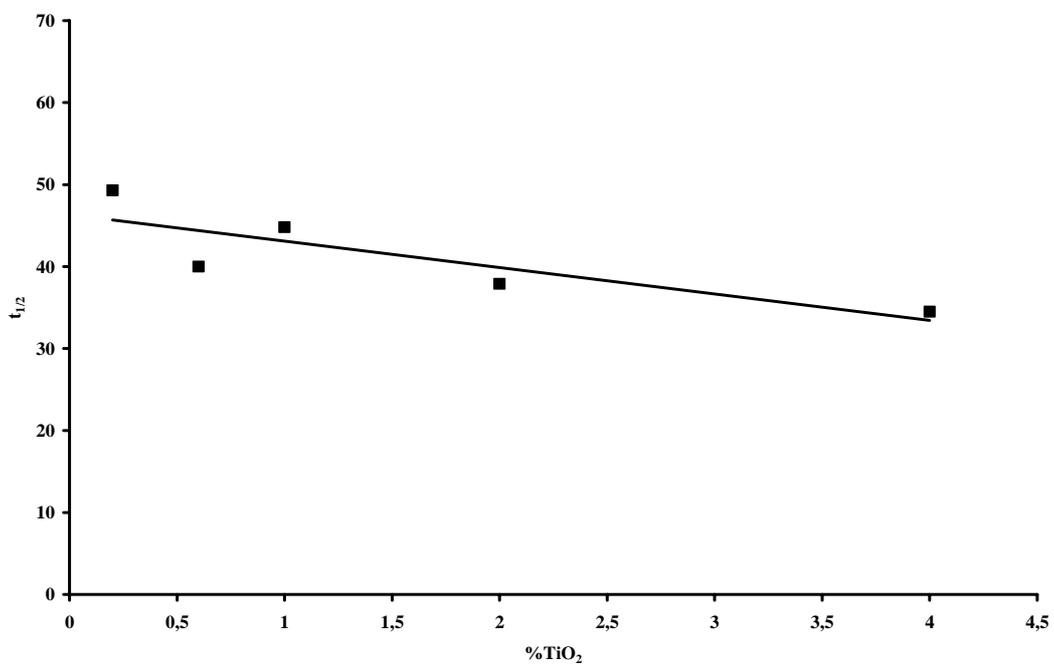


Figura 15. Evolución de $t_{1/2}$ en función del %TiO₂ según el modelo Langmuir-Hinshelwood.