

DESARROLLO DE ESMALTES CERÁMICOS CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: HUMECTABILIDAD DEL ESMALTE

Vanessa Brunel Tezza, Adriano Michael Bernardin

Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University,
Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC, Brasil

amb@unescc.net

RESUMEN

Los esmaltes se desarrollaron mediante la adición de anatasa, como agente de fotocatalisis, a unas fritas cerámicas comerciales. Los esmaltes se aplicaron sobre baldosas cerámicas y a continuación se cocieron entre 800 y 1000°C. Las formulaciones fueron caracterizadas (MEB, DRX), y la humectabilidad se determinó midiendo el ángulo de contacto del agua con la superficie. El análisis microestructural (MEB) mostró que las partículas de anatasa pueden dispersarse adecuadamente en la matriz vítrea. La difracción de rayos X muestra que, a partir de 1000°C el esmalte llega a ser muy reactivo, y las partículas de anatasa se transforman en titanita o rutilo, dependiendo del esmalte utilizado. La determinación del ángulo de contacto muestra una clara influencia del tipo de esmalte y de la temperatura de sinterización sobre las características de humectabilidad de la superficie obtenida.

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores con actividad fotocatalítica han atraído mucho interés porque tienen un bajo coste y son una alternativa no tóxica para obtener superficies fotocatalíticas, que podrían destruir los compuestos orgánicos por reacciones de oxidación. Además, las partículas semiconductoras pueden ser inmovilizadas en una película delgada sobre cualquier superficie, y pueden mantener su actividad después de sucesivos ciclos de catálisis (1). Entre los semiconductores disponibles, como los óxidos metálicos (p. ej. TiO_2 , ZnO y CeO_2) y sulfuros metálicos (p. ej. ZnS o CdS), la titanía (TiO_2) ha sido el más adecuado para la fotocatalisis y la actividad fotovoltaica debido a su rendimiento cuántico relativamente alto (2).

El dióxido de titanio presenta dos fases cristalinas principales con actividad fotocatalítica, anatasa y rutilo. La anatasa es generalmente más fotoactiva y es ampliamente utilizada para aplicaciones medioambientales, como la purificación de agua, tratamiento de agua reciclada y purificación del aire (3, 4). El dióxido de titanio también es conocido por su estabilidad química, estabilidad térmica, elevada dureza, uso como pigmento blanco y resistencia al desgaste, siendo un material utilizado para el desarrollo de recubrimientos protectores en baldosas cerámicas (5, 6). De hecho, el dióxido de titanio es utilizado para la obtención de superficies autolimpiantes en exteriores, ya que reduce y descompone los contaminantes orgánicos, eliminando la suciedad como grasa y aceite, y consiguiendo un menor mantenimiento (7, 8).

Actualmente, hay un especial interés en los materiales nanoestructurados debido a sus nuevas propiedades y funciones relacionadas con su diferente comportamiento eléctrico, mecánico, magnético, óptico, electrónico y catalítico. Recubrimientos de dióxido de titanio nanoestructurados están siendo desarrollados con el objeto de aumentar la dureza, tenacidad y resistencia mecánica, al igual que para proporcionar resistencia a la corrosión y oxidación a elevadas temperaturas, con propiedades bactericidas interesantes, además de sus propiedades fotocatalíticas y fotovoltaicas (9-12).

Por lo tanto, el objeto de esta investigación fue el desarrollo de esmaltes para la protección y recubrimiento de baldosas cerámicas destinadas a fachadas de edificios. Las baldosas cerámicas – baldosas para fachadas de edificios – se obtienen en primer lugar con el proceso tradicional de fabricación y a continuación, una capa especial de esmalte puede ser aplicada sobre la superficie, dotándolas de varias propiedades que las convierten en recubrimientos funcionales. El proceso de utilizar una baldosa cerámica cocida y la aplicación y cocción de una nueva capa (esmalte) es actualmente utilizado en la industria cerámica, un proceso denominado “tercer fuego”, normalmente utilizado con fines estéticos, tales como la aplicación de superficies metálicas.

Los recubrimientos con propiedades catalíticas, esto es que pueden ser activados con radiación UV, pueden formar superficies con características especiales,

basadas en la capacidad de tales recubrimientos de interaccionar con la radiación UV, y también cambiar la humectabilidad de la superficie y facilitar la eliminación del agua que se deposita naturalmente o artificialmente sobre estas superficies (13-15).

Debido a su naturaleza inorgánica, los recubrimientos con propiedades fotocatalíticas son no combustibles y resistentes a los agentes tradicionales de limpieza. Como se ha indicado anteriormente, las propiedades de estos recubrimientos se activan con la radiación UV, que genera una serie de cambios internos en la estructura electrónica del recubrimiento, sin afectar a su aspecto y a las características técnicas de la superficie macroscópica (dureza, resistencia química,...). La radiación UV está presente en la luz natural (incluso sin una exposición directa a la luz del sol) y parcialmente en algunas fuentes de luz artificial. Por lo tanto, este tipo de recubrimiento es particularmente adecuado para exteriores y áreas de interior con suficiente luz natural, o con fuentes de luz artificial adecuadas. El efecto generado en la superficie no desaparece inmediatamente cuando la radiación cesa, sino que permanece durante un tiempo suficiente (superior al periodo nocturno) para asegurar su efectividad (16-18).

Además, algunos de estos recubrimientos aumentan significativamente el ángulo de contacto entre la superficie y el agua, favoreciendo así la formación de gotas en las que las partículas de polvo se adhieren. Las gotas fácilmente se deslizan sobre la superficie, atrapando la suciedad y ayudando a mantener la superficie libre de material inerte (polvo, desechos vegetales secos, etc.). Este efecto proporciona otro tipo de funcionalidad a los recubrimientos fotocatalíticos, al permitir mantener las superficies limpias, evitando también la proliferación de microorganismos. Los recubrimientos hidrófobos utilizados en las superficies vítreas son una combinación de materiales inorgánicos y orgánicos con dimensiones nanométricas, que aumentan la tensión superficial, contribuyendo de este modo a las propiedades de la superficie en la que fueron aplicados. Otros recubrimientos exhiben el efecto hidrófilo, donde las gotas de agua depositadas en ellos, disminuyen su ángulo de contacto con la superficie fotocatalítica después de una exposición a radiación UV, formando una película delgada de agua muy uniforme, que se comporta ópticamente como una hoja de vidrio transparente, evitando el vaho en las superficies.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue el desarrollo de esmaltes fotocatalíticos a partir de fritas comerciales mediante la adición de TiO_2 en forma de anatasa, los cuales fueron aplicados sobre baldosas cerámicas ya esmaltadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se utilizaron dos fritas cerámicas comerciales (con una baja temperatura de reblandecimiento), halita (NaCl) y una anatasa comercial. Las fritas fueron caracterizadas químicamente (DRX y AA para el elemento B) y térmicamente (dilatometría óptica, $40^\circ\text{C}/\text{min}$, atmósfera de aire). Para la anatasa, se

determinó la composición química (DRX), tamaño de partícula (difracción láser) y estructura cristalina (DRX, Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 40 kV y 30 mA, 2θ desde 10 a 90°, intervalo 0.05° y tiempo 1 s)

Las formulaciones de esmaltes fotocatalíticos se prepararon con una relación 3:7:10:80 de TiO $_2$, frita o halita, dispersante y agua (% en peso) respectivamente, y las formulaciones fueron vigorosamente agitadas para una posterior aplicación sobre baldosas cerámicas. Las suspensiones fueron aplicadas por pulverización sobre baldosas de gres porcelánico ya esmaltadas (10 cm $\times$ 10 cm), y las baldosas fueron cocidas entre 800°C y 1000°C en un ciclo de 1 h en un horno mufla de laboratorio. Tras la cocción, las baldosas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). El efecto hidrófilo (o hidrófobo) al añadir la anatasa al esmalte cerámico se determinó midiendo el ángulo de contacto del agua sobre la superficie cerámica a diferentes tiempos de exposición UV con un medidor de ángulos de contacto (goniómetro).

La actividad fotocatalítica de las muestras se determinó midiendo la variación de la concentración de azul de metileno (5% en volumen en una disolución acuosa) en contacto con las muestras tratadas y radiación UV en comparación con la muestra no tratada. Inicialmente las muestras se mantuvieron durante 30 min en la oscuridad para permitir que la disolución de AM fuera adsorbida en la superficie de las muestras. La absorbancia de la disolución de azul de metileno (8 ml) se determinó en un espectrofotómetro UV-visible a una longitud de onda de 664 nm utilizando agua como referencia (blanco) y diferentes intervalos de tiempo (hasta 15 h).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presenta el análisis químico (DRX y AA) de las fritas. La frita TEC es un vidrio de borosilicato con óxidos de sodio y cinc; la pérdida por calcinación (PPC) es debida probablemente a la presencia de agua. La frita SMT se compone de sílice y óxido de calcio con una pequeña adición de borato y óxidos de sodio y potasio; la presencia de contenidos más altos de alúmina muestra que esta frita presenta una temperatura de reblandecimiento más alta. La halita es una sal (NaCl, pureza 99%).

Óxido (%)	SiO $_2$	B $_2$ O $_3$	Na $_2$ O	ZnO	Al $_2$ O $_3$	TiO $_2$	K $_2$ O	CaO	MgO	PPC
TEC	52.7	22.6	11.0	4.8	3.8	2.3	0.5	0.2	0.1	1.3
SMT	63.2	6.8	2.5	0.1	10.2	-	4.7	10.3	1.3	0.5

Tabla 1. Análisis químico de las fritas (DRX y AA)

El comportamiento térmico de las fritas TEC y SMT, y la halita se determinaron por dilatometría óptica (Tabla 2). La frita TEC es más adecuada para un proceso de tercer fuego que la frita SMT debido a su temperatura de reblandecimiento y de fusión más bajas como resultado de su composición química. La frita SMT es más refractaria que la frita TEC debido a su contenido más alto en alúmina y sílice y un contenido más bajo de borato, además del elevado contenido en óxido de calcio. En cambio, la halita muestra un comportamiento intermedio entre las fritas TEC y SMT, con una separación pequeña entre las temperaturas de reblandecimiento y de fusión, no adecuada para un uso industrial debido a la gran variación de viscosidad en un pequeño intervalo de temperatura. Además, la liberación del elemento Cl durante la cocción favorece la formación de HCl y la corrosión de toda la maquinaria. Aunque ampliamente utilizada en la fabricación de fritas industriales en Brasil, el uso de halita no es muy apropiado en la industria cerámica.

En relación con el polvo de TiO_2 , el análisis de DRX ha confirmado que está principalmente compuesto de anatasa (90% mediante el análisis Rietveld). La distribución del tamaño de partícula muestra que el polvo de anatasa es submicrométrico, lo que no favorece la actividad fotocatalítica, ya que la actividad fotocatalítica es una función de la fase cristalina y del tamaño. Una anatasa nanocristalina sería preferible.

Temperatura (°C)	Sinterización	Reblandecimiento	Esfera	Media-esfera	Fusión
TEC	603	610	810	852	892
SMT	844	865	1105	1262	1315
HAL	786	787	-	-	812

Tabla 2. Comportamiento térmico de las fritas TEC y SMT y halita (HAL) (dilatometría óptica)

La Figura 1 muestra imágenes de MEB de las superficies de las baldosas cerámicas después de la aplicación de los esmaltes con anatasa y tercer fuego. A 800°C (a) el esmalte compuesto por la frita TEC y anatasa está parcialmente estirado sobre la superficie de la baldosa cerámica, cubriendo la totalidad de la muestra, generando una cierta rugosidad. Hay pequeñas partículas sobre la superficie. A 900°C (b) se observa una porosidad y cristalización en la superficie de la muestra. La porosidad está relacionada con la evaporación de algún componente del esmalte. La cristalización es debida al efecto de ZnO y anatasa, poniendo de manifiesto que el TiO_2 (anatasa) tiene un importante efecto como agente de cristalización. Por lo tanto, a 800°C se forma una capa de esmalte con una textura adecuada. Con respecto al esmalte formado con halita y anatasa, a ambas temperaturas 800°C (c) y 900°C (d) no se obtuvo una capa homogénea sobre toda la superficie de las baldosas – el esmalte aparentemente no se reblandeció o estiró sobre la superficie de las baldosas cerámicas, permaneciendo como un pre-esmalte sobre la superficie de las muestras. El esmalte compuesto por la frita SMT y anatasa incluso a 1000°C no formó una superficie lisa (no mostrada).

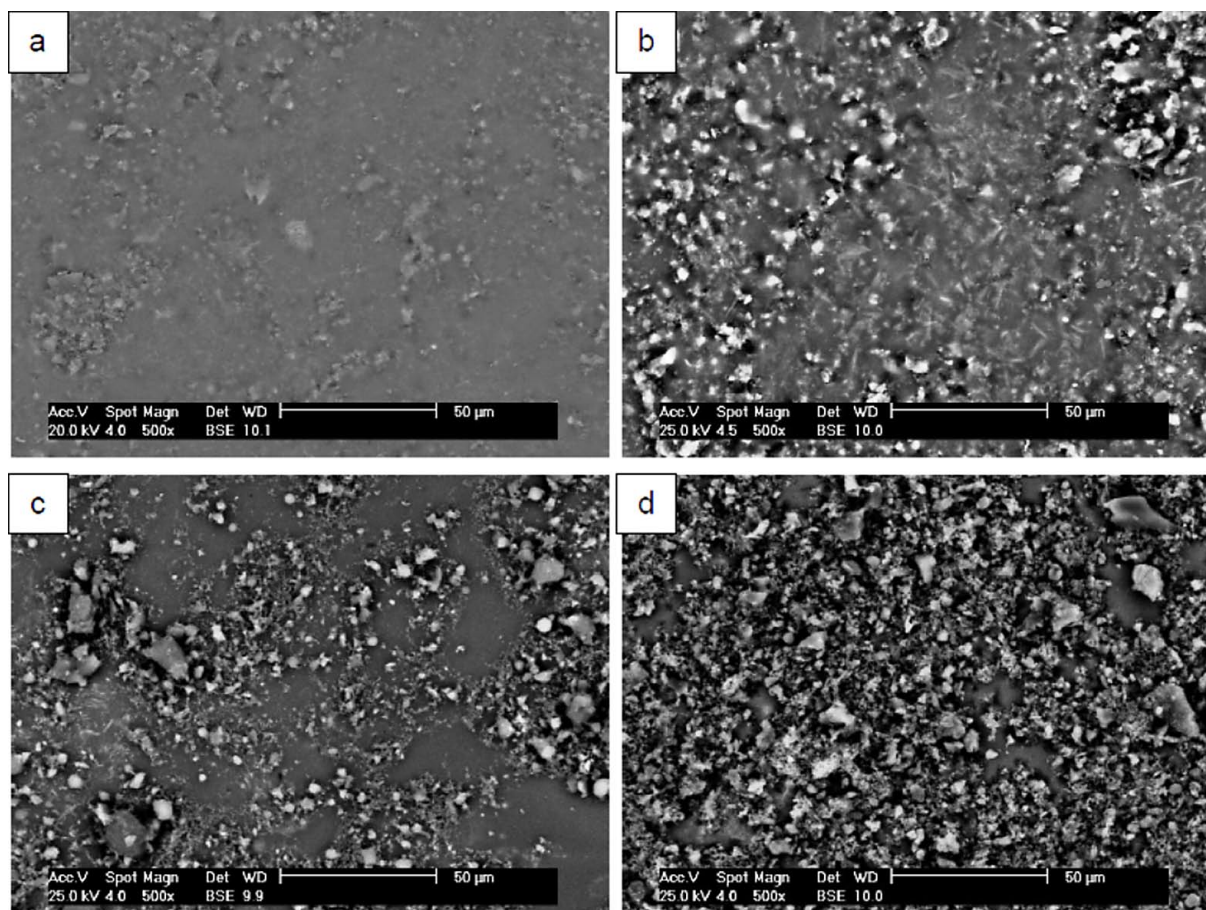


Figura 1. Superficie de las muestras obtenidas por tercer fuego: (a) TEC a 800°C, (b) TEC a 900°C, (c) HAL a 800°C, (d) HAL a 900°C (MEB)

El ensayo de humectabilidad se utilizó para determinar el efecto de la adición de anatasa en los esmaltes aplicados sobre la superficie de baldosas y posterior tercer fuego. Los ensayos para evaluar la capacidad fotocatalítica están todavía en marcha. La Figura 2 muestra la variación del ángulo de contacto del agua con el tipo de frita utilizado en el esmalte y la temperatura de cocción sin exposición a la radiación UV. La superficie original de la baldosa esmaltada (sin ninguna aplicación de esmaltes modificados) presenta un ángulo de contacto del agua cercano a 10°. Sin radiación UV, el esmalte halita/anatasa cocido a 900°C muestra un comportamiento hidrófilo, con un ángulo de contacto del agua menor de 10°. A 950°C el esmalte llega a ser más hidrófobo, con un ángulo de contacto del agua de 35°. Casi ninguna sustancia muestra ángulos de contacto menores de 10° con la excepción de algunas superficies que absorben agua. Películas delgadas de óxido de titanio fotocatalítico muestran un comportamiento hidrófilo sólo tras exposición a luz UV. El esmalte SMT/anatasa muestra un comportamiento hidrófilo sólo a 800°C y el esmalte TEC/anatasa no muestra comportamiento hidrófilo a ninguna temperatura de cocción. Para todos los esmaltes, un aumento de la temperatura de cocción resulta en un aumento del ángulo de contacto del agua, sin exposición a radiación UV.

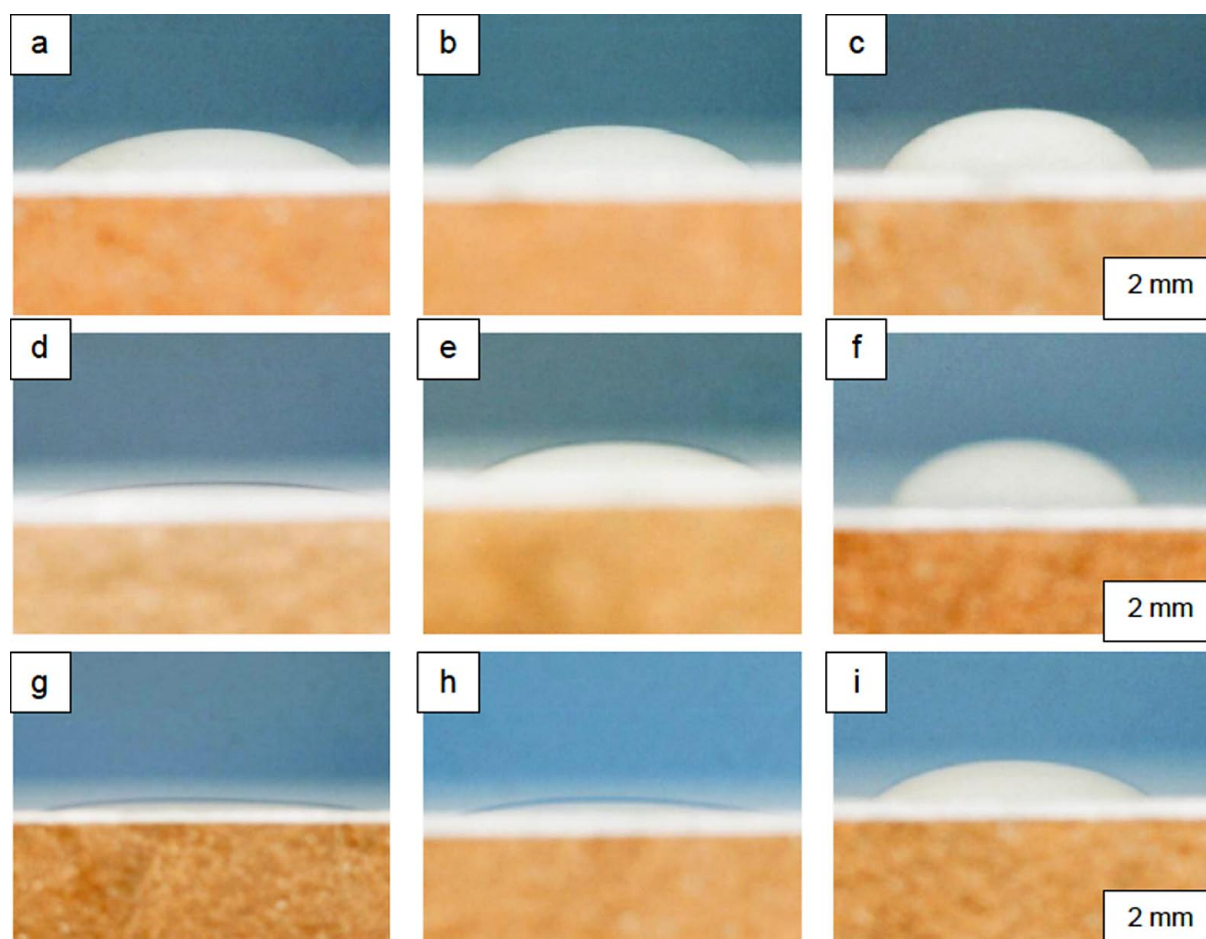


Figura 2. Ángulo de contacto del agua en función del tipo de frita y temperatura de cocción: (a) TEC a 850°C, (b) TEC a 900°C, (c) TEC a 950°C, (d) SMT a 850°C, (e) SMT a 900°C, (f) SMT a 950°C, (g) HAL a 850°C (h) HAL a 900°C, (i) HAL a 950°C

La Figura 3 muestra la variación del ángulo de contacto del agua en función del tipo de frita utilizada en el esmalte y la temperatura de cocción, tras la exposición a la radiación UV. A tiempo cero, sin radiación UV, hay algunas diferencias en el ángulo de contacto medido en la Figura 2, pero el goniómetro es un equipo mucho más preciso que la cámara digital. Una vez más, para todos los esmaltes, un aumento de la temperatura de cocción produce un aumento del ángulo de contacto tras exposición a radiación UV. Al aumentar el tiempo de exposición UV, los esmaltes SMT/anatasa y halita/anatasa muestran un comportamiento hidrófilo (ángulo de contacto $< 10^\circ$) para bajas temperaturas de cocción, Figs. 3a y 3c. El esmalte TEC/anatasa (Fig. 3b) muestra un comportamiento hidrófilo marginal a bajas temperaturas de cocción.

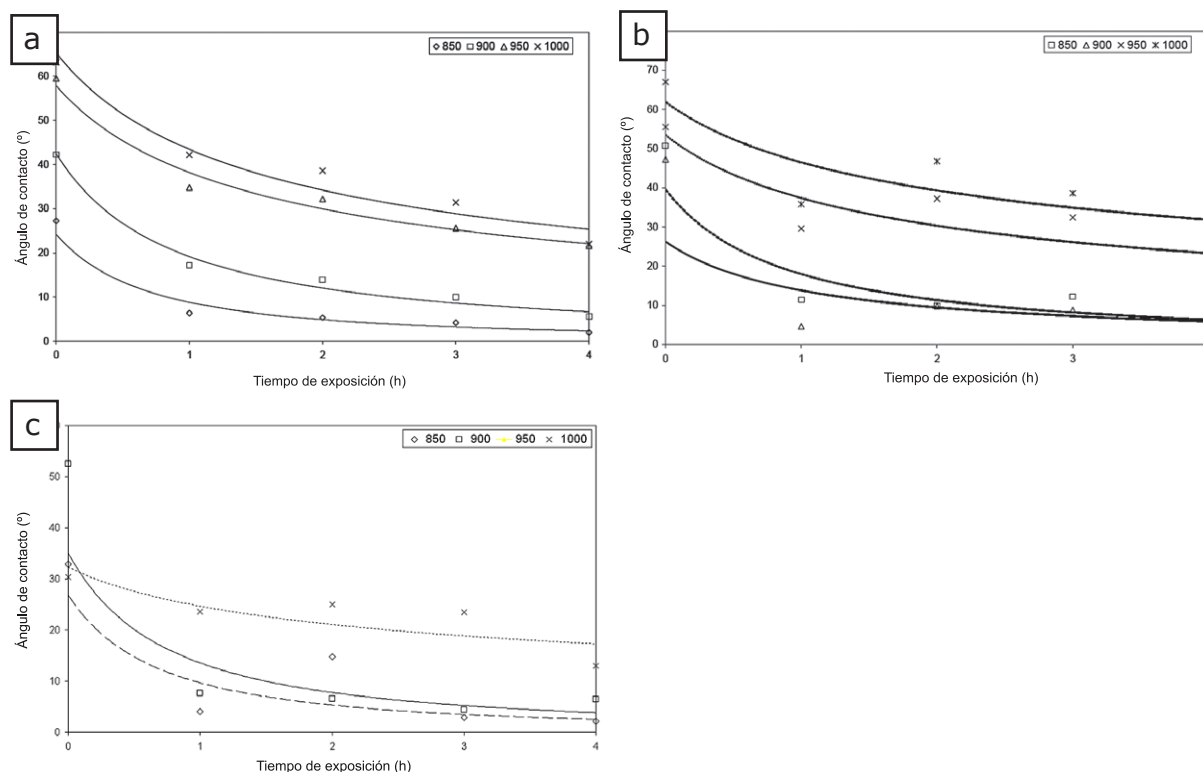


Figura 3. Ángulo de contacto del agua en función del tipo de frita y temperatura de cocción a diferentes tiempos de exposición a radiación UV: (a) esmalte SMT/anatasa, (b) esmalte TEC/anatasa, (c) esmalte HAL/anatasa

Existen dos posibilidades para la disminución del ángulo de contacto del agua tras largos periodos de exposición UV: primero, las muestras presentan un comportamiento fotocatalítico, y la mezcla de anatasa con fritas de baja temperatura de reblandecimiento tuvo éxito; o segundo, a bajas temperaturas el esmalte no sinterizó completamente sobre la superficie de las muestras y tras largos periodos de exposición UV las superficies se limpiaron y el agua fue absorbida por los poros del esmalte crudo.

La actividad fotocatalítica puede expresarse como la velocidad de degradación del azul de metileno en contacto con las superficies de las baldosas tras un periodo de tiempo de exposición UV. La velocidad de degradación del azul de metileno se expresa en términos de concentración residual de AM en función del tiempo o duración considerado para la degradación del contaminante (AM en este caso). La Fig. 4 muestra el gráfico $\ln(C_0/C)$ vs. tiempo de exposición UV para los esmaltes SMT/anatasa, TEC/anatasa y halita/anatasa cocidos a 850°C y 900°C. Las constantes de velocidad para todos los esmaltes fueron muy bajas, Tabla 3, mostrando que ninguno de los esmaltes exhibe un efecto fotocatalítico en comparación con la baldosa esmaltada no tratada (sin ninguna aplicación de esmaltes modificados).

Aunque algunos trabajos (19-24) presentan baldosas cerámicas con propiedades fotocatalíticas obtenidas con la misma técnica descrita aquí – aplicación de una suspensión de TiO_2 y frita por pulverización o serigrafía sobre baldosas esmalta-

das – los resultados obtenidos aquí fueron totalmente diferentes. Hubo muy poca degradación del azul de metileno tras cinco horas de exposición a luz UV con un pico a una longitud de onda de 365 nm y una intensidad de 25 W/m². El proceso de degradación podría estar asociado a un fenómeno de fotólisis durante los experimentos, explicando el pobre ajuste lineal de las curvas (<0.99). Las razones para el comportamiento fotocatalítico residual de los esmaltes dopados con frita/anatasa son: (1) el polvo de TiO₂ utilizado no presenta propiedades fotocatalíticas debido a su gran tamaño de partícula (submicrométrico); (2) la cantidad de TiO₂ utilizado fue muy baja (3% en peso) y las partículas de TiO₂ fueron recubiertas por las fritas fundidas durante la cocción de tercer fuego, evitando su presencia en superficie; (3) la temperatura de cocción fue muy alta, ya que a 800°C la fase anatasa se transforma en la fase rutilo, con menos actividad fotocatalítica. Estudios posteriores están siendo desarrollados con diferentes porcentajes de anatasa/frita y con un polvo de anatasa P25 estándar.

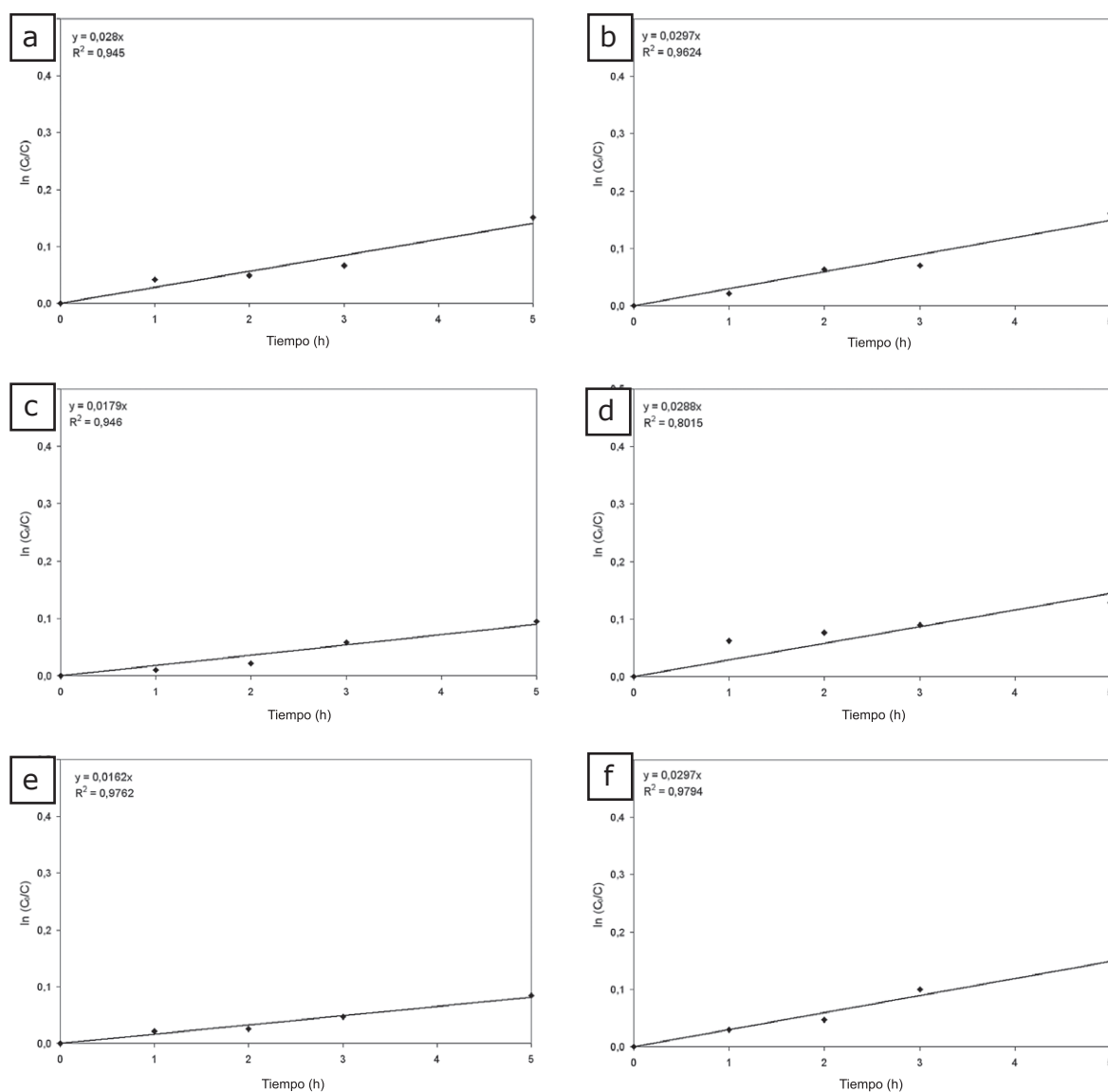


Figura 4. Representación gráfica de $\ln(C_0/C)$ vs. tiempo de exposición UV para (a) esmalte SMT/anatasa cocido a 850°C, (b) esmalte SMT/anatasa cocido a 900°C, (c) esmalte TEC/anatasa cocido a 850°C, (d) esmalte TEC/anatasa cocido a 900°C, (e) esmalte halita/anatasa cocido a 850°C y (f) esmalte halita/anatasa cocido a 900°C

Muestra	Porcentaje de degradación (%)	Constante de velocidad (h^{-1})
Baldosa no tratada (referencia)	8.3	0.011
SMT/anatasa a 850°C	14.0	0.028
SMT/anatasa a 900°C	14.8	0.030
TEC/anatasa a 850°C	9.0	0.018
TEC/anatasa a 900°C	12.0	0.029
halita/anatasa a 850°C	9.1	0.016
halita/anatasa a 900°C	13.7	0.030

Tabla 3. Porcentaje de degradación (%) y constante de velocidad (h^{-1}) para los esmaltes frita/anatasa cocidos a 850 y 900°C (tras 5 h de exposición UV)

4. CONCLUSIÓN

Se prepararon esmaltes cerámicos con un polvo de anatasa de tamaño submicrométrico y fritas de baja temperatura de fusión. Los esmaltes fueron aplicados sobre baldosas de gres y cocidos entre 800 y 1000°C y las muestras cocidas se ensayaron para medir la actividad fotocatalítica y comportamiento hidrófilo. Los principales resultados son:

1. Tras la cocción, el polvo de anatasa parece estar muy bien disperso en la matriz vítrea;
2. Los esmaltes SMT/anatasa y halita/anatasa muestran un comportamiento hidrófilo (ángulo de contacto $< 10^\circ$) a bajas temperaturas de cocción tras exposición UV;
3. Ninguno de los esmaltes (frita/anatasa) han mostrado una actividad fotocatalítica importante.

El aparente comportamiento hidrófilo puede explicarse por la porosidad de los esmaltes a las bajas temperaturas de cocción, ya que un tiempo largo de exposición está probablemente limpiando la superficie de las baldosas y favoreciendo la absorción de agua. También, la actividad fotocatalítica baja puede explicarse por el tamaño de partícula de la anatasa (submicrométrico y no nanométrico) o a un exceso de esmalte que oculta las partículas de anatasa y evita su actividad superficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Tecnología Cerámica (ITC, Castellón) la realización las medidas de ángulo de contacto y de fotocátalisis y a CAPES (Brasil) la beca concedida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Crisan, M., Braileanu, A., Crisan, D., Raileanu, M., Dragan, N., Mardare, D., *et al.* Thermal behaviour study of some sol-gel TiO₂ based materials. *J Therm Anal Calorimet* v.92, p.7-13, 2008.
- [2] Boccaccini, A.R., Karappapas, P., Marijuan, J.M., Kaya, C. TiO₂ coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition. *J Mater Sci* v.39, p.851-859, 2004.
- [3] Fujishima, A., Zhang, X. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* v.9, p.750-760, 2006.
- [4] Mills, A., Hodgen, S., Lee, S.K. Self-cleaning titania films: An overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes. *Res Chem Intermed* v.31, p.295-308, 2005.
- [5] Watchman, J.B., Haber, R.A. *Ceramic films and coatings*. Noyes Publications; 1993.
- [6] Lima, R.S., Marple, B.R. Process-property-performance relationships for titanium dioxide coatings engineered from nanostructured and conventional powders. *Mater Design* v.29, p.1845-1855, 2008.
- [7] Daoud, W.A., Xin, J.H., Zhang, Y.-H. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surf Sci* v.599, p.69-75, 2005.
- [8] Moreno, A., Bordes, M.C. Application of photocatalytic coatings on ceramic substrates. In: Pantelakis, S., Rustichelli, F. (editors). *Ind Appl Nanotechnologies I*. Jesi, Italia: Foundation A Colocci, p.17-28. 2007.
- [9] Shutov, A.I., Yashurkaeva, L.I., Alekseev, S.V., Yashurkaev, T.V. Determination of practical properties of heat-insulating foam glass. *Glass Ceram* v.65, p.3-5, 2008.
- [10] Sarkar, P., Nicholson, P.S. Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and applications to ceramics. *J Am Ceram Soc* v.79, p.1987-2002/1996.
- [11] Boccaccini, A.R., Roether, J.A., Thomas, B.J., Shaffer, M.S.P., Chavez, E., Stoll, E., *et al.* The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials. *J Ceram Soc Jpn* v.114, p.1-14, 2006.
- [12] Tabellion, J., Clasen, R. Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses-applications. *J Mater Sci* v.39, p.803-811, 2004.

- [13] Boccaccini, A.R., Zhitomirsky, I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Curr Opin Solid State Mater Sci* v.6, p.251-260, 2002.
- [14] Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M. *Sol-gel materials, chemistry and applications*. Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [15] Hurum, D.C., Agrios, A.G., Gray, K.A., Rajh, T., Thurnauer, M.C. *J. Phys. Chem. B* v.107, 4545-4549, 2003.
- [16] Li, G.H., Ciston, S., Saponjic, Z.V., Chen, L., Dimitrijevic, N.M., Rajh, T., Gray, K.A. *J. Catal.* v.253, 105-110, 2008.
- [17] Nakajima, H., Mori, T., Shen, Q., Toyoda, T. *Chem. Phys. Lett.* v.409, p.81-84, 2005.
- [18] Collins-Martinez, V., Ortiz, A.L., Elguezabal, A.A. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* v.5, 2007.
- [19] São Marcos, P., Marto, J., Trindade, T., Labrincha, J.A. *J Photoch Photobio A.* v.197, p.125-131, 2008.
- [20] Rego, E., Marto, J., São Marcos, P., Labrincha, J.A. *Appl Catal A-Gen.* v.355, p.109-114, 2009.
- [21] Seabra, M.P., Pires, R.R., Labrincha, J.A. *Chem Eng J.* v.171, p.692-702, 2011.
- [22] Fassier, M., Chouard, N., Peyratout, C.S., Smith, D.S., Riegler, H., Kurth, D.G., Ducroquet, C., Bruneaux, M.A. *J Eur Ceram Soc.* v.29, p.565-570, 2009.
- [23] Marto, J., São Marcos, P., Trindade, T., Labrincha, J.A. *J Hazard Mater.* v.163, p.36-42, 2009.
- [24] Tobaldi, D.M., Tucci, A., Camera-Roda, D., Baldi, G., Esposito, L. *J Eur Ceram Soc.* v.28, p.2645-2652, 2008.