

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUCCA MONTEIRO SILVA SEMENSATO

**AVALIAÇÃO FÍSICA E FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE
POR MEIO DE PEÇAS POROSAS DE ZnO OBTIDAS POR ROTA NÃO
CONVENCIONAL**

Poços de Caldas/MG

2022

LUCCA MONTEIRO SILVA SEMENSATO

**AVALIAÇÃO FÍSICA E FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE
POR MEIO DE PEÇAS POROSAS DE ZnO OBTIDAS POR ROTA NÃO
CONVENCIONAL**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Cerâmicas.

Orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Poços de Caldas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Semensato, Lucca Monteiro Silva.

Avaliação física e fotocatalítica para degradação de corante por meio de peças porosas de ZnO obtidas por rota não convencional / Lucca Monteiro Silva Semensato. - Poços de Caldas, MG, 2022.

63 f. : il. -

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Gelatinização. 2. ZnO. 3. Two Step Sintering. 4. Fotocatálise. 5. Processamento. I. Maestrelli, Sylma Carvalho, orient. II. Título.

LUCCA MONTEIRO SILVA SEMENSATO

AVALIAÇÃO FÍSICA E FOTOCATALÍTICA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTE POR MEIO DE PEÇAS POROSAS DE ZnO
OBTIDAS POR ROTA NÃO CONVENCIONAL

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em: 25 de fevereiro de 2022.

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Claudia Gibertoni

Instituição: União das Faculdades da Fundação Hermínio Ometto – Uniararas.

Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Sylma Carvalho Maestrelli, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2022, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gian Paulo Giovanni Freschi, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2022, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Claudia Gibertoni, Usuário Externo**, em 02/03/2022, às 17:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0683806** e o código CRC **A6A64869**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo a Deus, por ter providenciado tudo ao longo do desenvolvimento deste projeto.

À minha família, meus pais, irmãs e avós, pela compreensão, apoio e, acima de tudo, por confiar em meus sonhos.

À minha orientadora Sylma Carvalho Maestrelli, pela paciência, apoio, amizade, ensinamentos, doação e, principalmente, pela compreensão de todos os momentos difíceis que passei durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e à minha Comunidade Neocatecumenal, que sempre estiveram do meu lado, em todos os momentos, conquistas, derrotas, felicidades e tristezas, sempre. Em especial, gostaria de agradecer à Nossa Turma e ao Samanta, amigos que levarei eternamente em meu coração.

Aos meus amigos na Cervejaria AmBev, por todo apoio e suporte durante este período.

Aos membros do Grupo de Pesquisa de Nanotecnologia da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), principalmente aos meus grandes amigos Felipe de Paula Faria, Luis Fernando Baldo Estorari, Maisa Helena Mancini, Pietra Lopes Silva e Gabriela Garcia Bueno.

RESUMO

Os efluentes oriundos de indústrias têxteis são caracterizados como um dos mais poluentes do mundo, uma vez que a sua remoção não é eficiente quando feita por meio dos métodos convencionais utilizados pelas indústrias. Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são amplamente estudados como alternativas para o tratamento de águas, principalmente por meio da fotocatalise heterogênea - um tipo de POA - que consiste na ativação por radiação de um semicondutor, gerando sítios oxidantes e redutores que irão atuar na degradação dos poluentes. A área superficial de um fotocatalisador é de extrema importância, pois os processos irão se ativar e ocorrer na superfície do material. Desse modo, o emprego de materiais semicondutores, como o ZnO, com elevada porosidade e área superficial, torna-se de suma importância para a eficiência do processo e consequente despoluição de águas. Este projeto visou investigar a viabilidade de produção de peças porosas a verde de Óxido de Zinco (ZnO) por meio da técnica de gelatinização a frio (GF, técnica inédita e em desenvolvimento no laboratório LABMAT da UNIFAL- MG) seguida de queima por rota convencional e por *Two Step Sintering* (TSS) para aplicação em fotocatalise. Após produzidas por GF, as peças com diferentes composições foram caracterizadas fisicamente; também foi avaliado o potencial de degradação fotocatalítico, utilizando o corante Rodamina-B. Foram obtidas peças com elevada porosidade, entre 45 e 60%, e com resistência mecânica adequada ao manuseio/manipulação, com os melhores resultados sendo alcançados ao se utilizar a queima pela técnica de TSS. Os resultados de degradação fotocatalítica do corante Rh-B mostraram-se promissores, com taxas de degradação acima de 40% nas melhores amostras. Foi possível observar um maior potencial fotocatalítico ao se utilizar 10 ml de solução 0,5M de Rodamina-B nos ensaios fotocatalíticos, com resultados 100% maiores quando comparados à utilização de 15 ml.

Palavras-chave: gelatinização; ZnO; *two-step sintering*; fotocatalise; processamento.

ABSTRACT

Textile industries effluents are characterized as one of the most polluting in the world, since their removal is not efficient when done through conventional methods used by most industries. Advanced Oxidative Processes (AOP) are widely studied as alternatives for the treatment of these effluents, mainly through heterogeneous photocatalysis - a kind of AOP - which consists of activating a semiconductor by radiation, generating oxidizing, and reducing sites that will act in the degradation of the pollutants. The surface area of a photocatalyst is extremely important, as the AOP will activate and occur on its surface. Therefore, the use of semiconductor materials, such as ZnO, with high porosity and surface area becomes of paramount importance for the efficiency of the process and consequent water depollution. This project aimed to investigate the feasibility of producing porous green pieces of Zinc Oxide (ZnO) through the cold gelatinization technique (CG, an unprecedented technique and under development at the LABMAT laboratory at UNIFAL-MG) followed by firing by conventional route and by two-step sintering (TSS) for application in photocatalysis. After being produced by GF, the pellets with different compositions were physically characterized; the photocatalytic degradation potential was also evaluated, using Rhodamine-B dye. Pellets with high porosity, between 45 and 60%, and adequate mechanical strength for daily handling were obtained, with the best results being achieved when using the TSS technique. The results of photocatalytic degradation of the Rh-B dye were promising, with degradation rates above 40% in the best samples. It was possible to observe a greater photocatalytic potential when using 10 ml of 0.5M solution of Rhodamine-B in the photocatalytic assays, with 100% higher results when compared to the use of 15 ml.

Keywords: cold gelatinization; ZnO; two-step sintering; photocatalysis; processing.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Impactos causados pela liberação de efluentes contaminados por corantes.	17
Figura 2 – Esquema do processo fotocatalítico por meio da incidência de radiação.	21
Figura 3 – Representação de amostras de Rodamina-B após ensaio fotocatalítico por 120 minutos, sem (esquerda) e com (direita) ZnO.	23
Figura 4 – Etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos.	24
Figura 5 – Peças porosas defeituosas de ZnO obtidas por meio da técnica de adição de fase de sacrifício de sementes de chia, sendo (a) antes do processo de queima e (b) após o processo de queima.	25
Figura 6 - Peças porosas de ZnO obtidas por meio da técnica de réplica.	26
Figura 7 - Amostras conformadas pela técnica de gelatinização a frio contendo 60% de argila (60% de teor de sólidos).	27
Figura 8 - Fenômeno de empescoamento: a) Partículas de material cerâmico a verde, b) Coalescência das partículas e formação de poros após o início da sinterização e c) Diminuição dos poros e formação dos grãos.	29
Figura 9 - Perfis de queima utilizados em TSS (a) com alta temperatura na primeira etapa e (b) baixa temperatura na primeira etapa.	31
Figura 10 - Comparação entre os esquemas de densificação entre a sinterização convencional e TSS.	32
Figura 11 - Metodologia para o preparo para cada barbotina estudada. Na figura, a letra H representa o processo de homogeneização da mistura.	34
Figura 12 - Perfil de temperaturas para (A) método de queima convencional e (B) <i>two step sintering</i>	36
Figura 13 - Amostras do ensaio fotocatalítico dentro do reator.	38
Figura 14 - Difratoograma do ZnO precursor.	39
Figura 15 - Barbotinas após serem vertidas no molde de aço encapado com plástico.	40
Figura 16 - “Gelatinas” ao serem retiradas do molde após 24h na geladeira.	40

Figura 17 - Peças de ZnO obtidas via GF após queima convencional.	43
Figura 18 - Peças porosas de ZnO (composição A) utilizando método GF após resfriamento e retirada do molde.	44
Figura 19 - Peças porosas de ZnO (composição B) utilizando método GF após resfriamento e retirada do molde.	44
Figura 20 - Peças de ZnO obtidas via gelatinização a frio após sinterização convencional após 24 sob resfriamento. Nota-se que, apesar de muito uniforme, alguns defeitos e falhas ainda estão presentes na superfície das peças.	45
Figura 21 - Massas dos corpos de prova após a refrigeração (M_Ref) e após o processo de secagem (M_Sec), e percentual de perda de água entre as etapas de refrigeração e secagem.....	46
Figura 21- Porosidade aparente da peça final em função da composição e do tipo de queima realizada.	48
Figura 22 - Percentual médio de absorção de água da peça final em função da composição e do tipo de queima realizada.	49
Figura 23 - Curvas de degradação do corante Rodamina-B de cada amostra investigada ao longo dos 120 minutos de ensaio fotocatalítico.....	50
Figura 24 - Valores médios de degradação por amostra.	50
Figura 25- Degradação média por volume utilizado de corante ao longo dos 120 minutos dos ensaios fotocatalíticos.	51
Figura 26- Valores médios de degradação e da porosidade aparente para as amostras investigadas utilizando-se 10 ml de corante.	52
Figura 27- Gráfico radar relacionando a porosidade, absorção de água e degradação de cada amostra (ensaios realizados utilizando 10 ml de Rh-B).	52
Figura 28- Gráfico radar relacionando a porosidade, absorção de água e degradação de cada amostra (ensaios realizados utilizando 10 ml de Rh-B).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de métodos de remoção de corantes.	18
Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.....	20
Tabela 3 - Parâmetros de queima utilizados.	36
Tabela 4 – Observações para cada composição de barbotina estudada com fotos das peças obtidas após 24h em geladeira.	41
Tabela 5 – Frações mássicas de líquido e sólido de cada composição investigada.....	42
Tabela 6 – Nomenclatura adotada após queima das amostras.....	46
Tabela 7 – MEA, PA e AA das composições investigadas.	47
Tabela 8 – Estudos utilizando ZnO em formato de peça na degradação de Rodamina-B.....	53

LISTA DE ABREVIACOES

BC	- Banda de condução
BET	- Brunauer, Emmett and Teller - Técnica de fisissorção de Nitrogênio
BV	- Banda de valência
CO₂	- Dióxido de Carbono
DA	- Densidade aparente
DBO	- Demanda bioquímica de oxignio
DQO	- Demanda química de oxignio
DRX	- Difracção de Raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDS	- Espectroscopia por Energia Dispersiva
GF	- Gelatinização a frio
NaOCl	- Hipoclorito de Sódio
PA	- Porosidade aparente
POA	- Processos Oxidativos Avançados
Rh-B	- Rodamina-B
TG	- Termogravimetria
TiO₂	- Dióxido de Titânio
TSS	- <i>Two Step Sintering</i>
UV	- Radiação Ultravioleta
ZnO	- xido de Zinco
ZnS	- Sulfeto de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
	2.1 Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
	3.1 Corantes	16
	3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)	19
	3.2.1 Fotocatálise heterogênea	20
	3.3 Processamento de materiais cerâmicos	23
	3.3.1 Fase de sacrifício	25
	3.3.2 Réplica	26
	3.3.3 Gelatinização a frio	26
	3.3.4 Secagem e queima	28
	3.3.5 Queima convencional	30
	3.3.6 Two Step Sintering (TSS)	31
4	METODOLOGIA	33
	A Caracterização dos materiais precursores	33
	B Estudos preliminares da técnica de gelatinização a frio	34
	C Obtenção das peças porosas de ZnO via gelatinização a frio	35
	D Caracterização das peças obtidas	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
	A Caracterização dos materiais precursores	39
	B Estudos preliminares da técnica de gelatinização a frio	39
	C Obtenção das peças porosas de ZnO via gelatinização a frio	43
	D Caracterização das peças obtidas	47
6	CONCLUSÕES	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Inicialmente encontrados em pinturas rupestres há mais de 4000 anos, os corantes naturais vêm sendo gradualmente substituídos por corantes sintéticos, os quais permitem aumentar a paleta de cores nos mais variados produtos.

Como sugere o próprio nome, corantes são substâncias ou compostos capazes de conferir uma cor específica a um material. Amplamente utilizados em diversos setores, como o alimentício, indústria de papel e celulose, tintas, estética, utensílios poliméricos e segmento têxtil, entre outros, os corantes possuem enorme importância no cenário econômico brasileiro e mundial.

Estima-se que cerca de 20% dos corantes utilizados são descartados de maneira incorreta devido à ineficiência dos processos de pigmentação de tecidos (LOPES *et al.*, 2013), caracterizando os efluentes das indústrias têxteis como um dos mais poluentes, visto que a remoção destes corantes não é eficiente via métodos convencionalmente adotados na indústria, prejudicando todo o ecossistema local (BLACKSMITH INSTITUTE, 2012; CHEQUER *et al.*, 2013; DEZOTTI, 2008).

A utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm sido alvo de diversos estudos a fim de se encontrar uma alternativa viável na descontaminação destes efluentes (MELO *et al.*, 2009). Nos POA's, o processo de oxidação química dos corantes ocorre a partir do uso de materiais semicondutores ativados por irradiação luminosa, em um processo de fotocatalise heterogênea. Semicondutores minerais vêm sendo aplicados neste processo como catalisadores, a saber: o TiO_2 , ZnO , ZnS , CdS , Bi_2O_3 , entre outros (FERREIRA, 2005).

A efetividade da fotocatalise heterogênea depende da área superficial do semicondutor exposta ao processo (MOURÃO; MENDONÇA, 2009). Assim, a obtenção de materiais com alta porosidade (com elevada exposição de área de contato para o processo de fotocatalise e exposição à luz) é fundamental, devendo ser levado em consideração a questão que envolve a resistência mecânica no produto; isto é, deve-se obter porosidade e, ao mesmo tempo, resistência mecânica, mantendo-se a integridade do produto (FARIA, 2018; MARÇAL, 2014).

Diversos métodos de processamento têm sido desenvolvidos a fim de controlar tais propriedades, como réplica, fase de sacrifício, geração de bolhas por inserção gasosa e oxidação de aditivos orgânicos (FARIA, 2019; PEÇANHA, 2018; RUELLAS, 2019a; SEMENSATO *et al.*, 2018; SEPULVEDA; BINNER, 1999). Este projeto investigou a viabilidade de produção de peças porosas de Óxido de Zinco (ZnO) por meio da técnica de gelatinização a frio (GF), técnica inexistente no mercado, mas com elevado potencial de aplicação devido aos resultados

promissores já publicado pelo grupo de pesquisa (STORION *et al.*, 2018), com posterior queima por rota convencional e pela técnica *Two Step Sintering* (TSS). As características físicas das peças acabadas (porosidade e densidade aparente), aliadas aos resultados de fotocatalise obtidos, foram comparados com a literatura, para peças obtidas por outras rotas de processamento (FARIA, 2019; PEÇANHA, 2018; RUELLAS, 2019a).

O apelo ambiental deste projeto é muito forte, uma vez que a utilização de óxidos metálicos, em especial o ZnO, estão sendo empregados com bastante sucesso na área de fotocatalise (SEONGPIL, 2014). As propriedades fotocatalíticas de ZnO vêm sendo investigadas e, dependendo das características do corpo acabado – grau de porosidade, distribuição e tamanho de poros, tamanho médio de grãos, formação de heteroestruturas, entre outros – é possível obter um aumento ou uma diminuição na eficiência do ZnO como semicondutor em processos fotocatalíticos (SEONGPIL, 2014). A compreensão, o desenvolvimento e o aprimoramento de técnicas de processamento que levem à obtenção de cerâmicas porosas íntegras, de baixo custo para aplicação em fotocatalise, de forma a minimizar os impactos ambientais causados pelo uso excessivo de corantes, justificam a pesquisa aqui desenvolvida.

2 OBJETIVOS

O presente projeto teve por objetivo obter e caracterizar peças porosas de Óxido de Zinco (ZnO) por meio da técnica de gelatinização a frio sinterizadas por duas rotas distintas: em forno convencional e pela técnica *Two Step Sintering*, avaliando-se o desempenho fotocatalítico e as propriedades físicas das amostras obtidas.

2.1 Objetivos específicos

- a) Investigar os parâmetros que influenciam a obtenção de peças de ZnO pela técnica de gelatinização a frio;
- b) Otimizar as condições de processamento via gelatinização a frio, variando-se a composição da massa cerâmica (relação entre matéria-prima, água, aditivos);
- c) Investigar o efeito da rota de queima utilizada (convencional e *two step sintering*) nas características físicas das peças obtidas;
- d) Avaliar o potencial fotocatalítico das peças produzidas;
- e) Comparar os resultados obtidos com a literatura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Visando atingir os objetivos descritos previamente, fez-se necessária uma revisão teórica que fundamente a metodologia a ser executada, abrangendo, inicialmente, os corantes, os impactos ambientais causados pelo seu descarte inadequado e no tratamento via Processos Oxidativos Avançados utilizando ZnO como fotocatalisador. Em seguida, são abordados tópicos de processamento de materiais cerâmicos, a técnica de gelatinização a frio e técnicas de queima (convencional e *two step sintering*).

3.1 Corantes

Desde 3500 a.C., a utilização de substâncias coloridas provenientes de flores, vegetais e frutas, com objetivo de tingir determinado tecido ou de dar cor a determinado objeto ou alimento, é algo comum para a sociedade. Tais corantes naturais foram, então, substituídos por corantes sintéticos, descobertos por W. H. Perkins em 1856, obtidos por meio de rotas químicas específicas, com objetivo de possuir uma melhor tonalidade de cor, além de maior aderência ao material a ser tingido (KANT, 2012).

Existem diversos tipos de corantes, específicos para os diferentes segmentos industriais, como tintas, tecidos, papéis e plásticos. Segundo o Blacksmith Institute (2012), a principal utilização dessas substâncias é na indústria têxtil, responsável pela produção de mais de 6 bilhões de quilos de tecido anualmente. De acordo com Bathia (2017), são necessários, em média, 200 litros de água para produção de 1 kg de tecido e, dentre todas as etapas do processo de coloração, o tingimento a úmido é o maior gerador de efluente líquido, no qual cerca de 1% a 15% dos corantes utilizados são perdidos, contaminando a água residual com cromo, chumbo, cádmio, ácido sulfúrico. Essas substâncias, aliadas às fortes cores, ocasionam a formação de uma espuma oleosa, conferindo turbidez e mau cheiro à água (BATHIA, 2017; BLACKSMITH INSTITUTE, 2012; KANT, 2012).

Os corantes afetam a solubilidade de gases nos corpos receptores, acarretando uma redução na penetração de luz solar e consequente diminuição na capacidade de regeneração dos corpos hídricos, alterando os processos de fotossíntese dos ambientes que circundam as indústrias de forma a aumentar a demanda bioquímica e química de oxigênio, DBO e DQO, respectivamente. (GUARANTINI; ZANONI, 2000 apud VASQUES, 2008; LELLIS; FÁVARO-POLONIO; PAMPHILE; POLONIO, 2019;).

Juntamente com o Alaranjado de Metila e o Azul de Metileno, a Rodamina B é um dos corantes mais utilizados pela indústria. São moléculas constituídas por estruturas cromóforas e auxocromos, que têm como função fornecer coloração e fixação no material, respectivamente. A Rodamina B (Rh-B) é amplamente utilizada pelos setores têxteis e alimentícios, ainda que possua características tóxicas para o meio ambiente e para os seres humanos, o que levou à sua proibição em diversos países (LU *et al.*, 2012; STORION, 2018a).

A Figura 1 ilustra alguns dos impactos causados pela liberação de efluentes contaminados por corantes em diversas regiões no mundo.

Figura 1 - Impactos causados pela liberação de efluentes contaminados por corantes



Fonte: Adaptado de PARVATH *et al.* (2009, p. 5).

Segundo Desore e Narula (2017), apesar da crescente adoção de práticas verdes e menos nocivas ao ambiente por meio métodos naturais ou alternativos, ainda existe uma grande diferença entre as iniciativas adotadas por empresas locais e multinacionais, principalmente devido a motivações de investidores, consumidores e padrões locais de emissão de poluentes. Deste modo, o tratamento dos efluentes é extremamente necessário, uma vez que, adotando métodos e práticas convencionais, grande parte do corante ainda é despejada em corpos hídricos (BATHIA, 2017).

Os tratamentos mais utilizados em efluentes contaminados por corantes podem ser classificados em 3 categorias: físicos (sedimentação, filtração, flotação, etc.), químicos (neutralização, troca iônica, etc.) e biológicos (floculação, digestão anaeróbia, etc.), sendo os tratamentos biológicos os mais utilizados pelas indústrias de tecido por meio de processos bioquímicos de degradação enzimática (BATHIA, 2017; KANT, 2012; PASCHOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005).

Apesar de muito utilizados, tais métodos são pouco eficazes quando aplicados individualmente na degradação destes poluentes, uma vez que estes possuem alta estabilidade (KANT, 2012). Além disso, o alto custo também possui um grande impacto na utilização de tais métodos, ocasionando situações de extrema poluição. Na tabela 1 encontram-se alguns métodos de remoção de corantes e suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens de métodos de remoção de corantes.

Método físico/químico	Vantagens	Desvantagens
Reação de Fenton	Descoloração efetiva de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lama
Ozonização	Aplicado em estado gasoso, sem alteração de volume	Meia vida curta (20 minutos)
<i>NaOCl</i> fotoquímico	Sem produção de lama Inicia e acelera clivagens de ligações azo	Formação de subprodutos; Liberação de amina aromática
Cucurbiturils	Boa capacidade de sorção de diversos corantes	Alto custo
Destruição eletroquímica	Compostos de degradação não são perigosos	Alto custo de eletricidade
Carvão ativado	Boa remoção de vasta variedade de corantes	Alto custo
Turfa	Bom adsorvente devido à sua estrutura celular	Áreas superficiais específicas para adsorção menores do que carvão ativado
Serragem de madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Requer longos tempos de retenção
Filtração por membrana	Remoção de todos os tipos de corantes	Produção de lama concentrada
Troca iônica	Regeneração: sem perda de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial	Requer grande quantidade de O_2 dissolvido
Coagulação eletrocinética	Economicamente viável	Alta produção de lama

Fonte: Adaptado de BATHIA, 2017.

Visto que o desenvolvimento de métodos alternativos é necessário, diversos estudos de métodos para a remoção de corantes dos efluentes das indústrias têxteis têm sido realizados nas

últimas décadas (BATHIA, 2017). Dentre eles, estão os Processos Oxidativos Avançados (POA's), por meio da utilização de materiais semicondutores como agentes fotocatalíticos, uma vez que a eficiência do processo tem se mostrado cada vez mais alta (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009; GIRALDI *et al.*, 2016), e utilizando o óxido de zinco como matéria-prima (DIAS, 2015; FARIA, 2019; STORION, 2018a).

A alta velocidade de degradação e uma vasta compatibilidade de utilização tornam os POA's ainda mais interessantes (ANTONOPOULOU *et al.*, 2014; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; STORION, 2018a). Neste processo, promove-se a degradação dos corantes, convertendo-os em substâncias inorgânicas (água, CO₂ etc.), diminuindo a toxicidade do sistema (ARAÚJO *et al.*, 2016; GIRALDI *et al.*, 2011).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Segundo Araújo *et al.* (2016), os Processos Oxidativos Avançados, ou POA's, são caracterizados pela transformação dos poluentes em substâncias inorgânicas menos tóxicas como CO₂, água, entre outros, por meio do radical hidroxila (HO·). Este radical de hidroxila se caracteriza pela alta reatividade e capacidade de decomposição e oxidação de diversos compostos de difícil remoção, muitas vezes tóxicos e recalcitrantes (ARAÚJO *et al.*, 2016), por meio de diversas reações em cadeia que geram radicais secundários (FARIA, 2019; PIGNATELLO *et al.*, 2006; STORION 2018).

O radical hidroxila apresenta um superior potencial padrão de redução (E^0) ao se comparar com outras espécies oxidantes.

Segundo Pignatello *et al.* (2006), os POA's podem ser atingidos de diversas maneiras, dentre elas por meio de processos fotoquímicos, na qual destaca-se a fotocatalise, foco deste trabalho. Nestes mecanismos, podem ocorrer dois tipos de sistemas: homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, a degradação ocorre pela incidência direta de luz, por meio do processo de fotólise direta, processo que utiliza de fontes de energia UV para o (FARIA, 2019; GALINDO *et al.*, 2011). Já nos sistemas heterogêneos, a oxidação é alcançada por meio da combinação de catalisadores semicondutores sólidos (ou particulados) e radiação (ARAÚJO *et al.*, 2016; NAKAMURA, 2012), com menores custos envolvidos.

Na tabela 2 estão apresentados o potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.

Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.

Espécie	$E^0(V)$
Radical Hidroxila, HO	+2,80
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Hipoclorito, ClO ⁻	+1,43
Radical Peridroxil, HO ₂ ·	+1,42
Cloro, Cl ₂	+1,36
Oxigênio, O ₂	+1,23

Fonte: Adaptado de SHIN *et al.*, 2008.

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

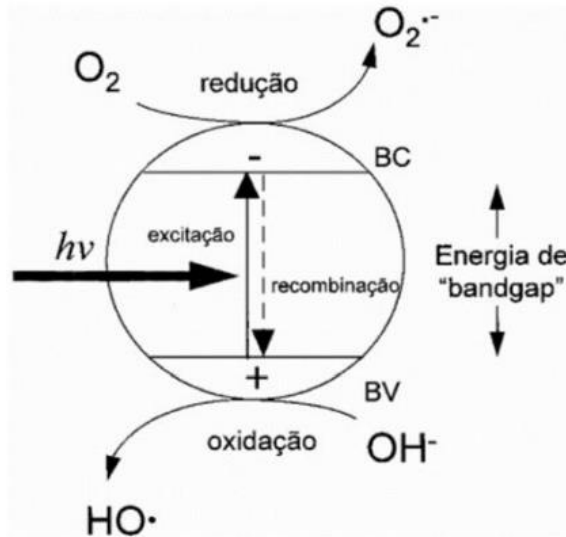
O mecanismo reativo dos POA's por meio da fotocatalise heterogênea ocorre por meio da fotoindução alcançada na superfície do catalisador sólido. Os estudos deste tipo de fenômeno tiveram início na década de 1970, com os estudos de Fujishima e Honda (1972), que descreveram a geração de oxigênio e hidrogênio por meio da oxidação de água em conjunto com TiO₂ via célula fotoeletroquímica (FARIA, 2019; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O processo é iniciado pela ativação do catalisador por meio da incidência de radiação. Os semicondutores são caracterizados por possuírem valores intermediários de energia de *bandgap*, possibilitando a transição eletrônica de elétrons da banda de valência para a banda de condução por meio da absorção de energia que seja maior ou igual ao *bandap* (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Portanto, o processo fotocatalítico se inicia quando a energia fornecida pela radiação $h\nu$ é suficiente para promover a formação de pares elétron/buraco (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PEÇANHA, 2018), altamente reativos, que promovem reações de oxidação com os componentes presentes no meio (ARAÚJO *et al.*, 2016; DIAS, 2015; NAKAMURA, 2012). Diversos estudos recentes utilizaram luz UV para fornecimento da radiação necessária ao processo fotocatalítico, demonstrando que esta foi eficiente na ativação dos semicondutores (DIAS, 2015; FARIA, 2019; SEMENSATO *et al.*, 2018; STORION, 2018).

É necessário ressaltar que a formação destes pares de elétron-buraco (Figura 2) só será obtida caso a energia dos fótons absorvidos pelo catalisador seja suficiente para promover os elétrons da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV), ou seja, a energia dos fótons deve superar a energia de *bandgap* do semicondutor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998;

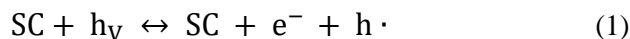
PEÇANHA, 2018). A eficiência do processo fotocatalítico é extremamente dependente da geração dos radicais livres, uma vez que estes são os responsáveis pelas reações que irão oxidar os componentes em análise.

Figura 2 – Esquema do processo fotocatalítico por meio da incidência de radiação



Fonte: Nogueira e Jardim (1998, p. 70).

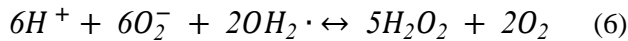
O fenômeno de formação dos pares reativos elétron-buraco pode ser explicado pela equação 1, na qual SC representa o semicondutor, $h\nu$ a energia dos fótons, e $e^- + h^\bullet$ o par reativo elétron-buraco (NAKAMURA, 2012).



O radical hidroxila pode ser formado por meio de duas interações: com o elétron e com o buraco. A interação da espécie buraco h^\bullet com OH^- da água presente no meio inicia a formação do radical OH^\bullet (Equação 2), que ocasiona a degradação do corante (aqui representado como RhB), que será oxidado na reação com o radical hidroxila, conforme equação 3, onde PM representa o produto já degradado (NAKAMURA, 2012).



A formação do radical hidroxila por meio da reação com elétron excitado do semicondutor ocorre de acordo com as Equações 4, 5 e 6, por meio da reação com o oxigênio e com o H^+ .



O radical será, então, formado por meio da reação entre os fótons e o peróxido de hidrogênio (Equação 7).



Segundo Faria (2019) e Nakamura (2012), todas as espécies reativas interagem com os compostos orgânicos e promovem a degradação, transformando-os em substâncias menos tóxicas. Além disso, deve-se ressaltar que o mecanismo necessita que os portadores de carga atinjam a superfície do catalisador, para que estes sejam transferidos para os compostos adsorvidos pelo material sólido (FARIA, 2019; NAKAMURA, 2012).

Dentre os principais materiais semicondutores utilizados como catalisadores fotocatalíticos, destaca-se o óxido de zinco (ZnO), que apresenta um *bandgap* considerado médio, próximo de 3,76 eV, além de estabilidade, entre outras características bastante desejáveis para o processo (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010).

Estudos utilizando o ZnO em forma de pó fino comprovaram sua eficiência na degradação do corante Rodamina B (corante extremamente utilizado nas indústrias têxteis), obtendo elevados valores de degradação (DIAS, 2015; FALEIROS, 2016; FERREIRA *et al.*, 2021; HE *et al.*, 2021; HU *et al.*, 2019; SARAVANAN *et al.*, 2013; STORION, 2018a), conforme ilustra a Figura 3, na qual se pode observar a mudança da coloração do corante após o processo de fotocatalise realizado por Storion (2018a) utilizando ZnO na forma de pó.

Figura 3 – Representação de amostras de Rodamina-B após ensaio fotocatalítico por 120 minutos, sem (esquerda) e com (direita) ZnO



Fonte: Adaptado de Storion (2018a, p. 106).

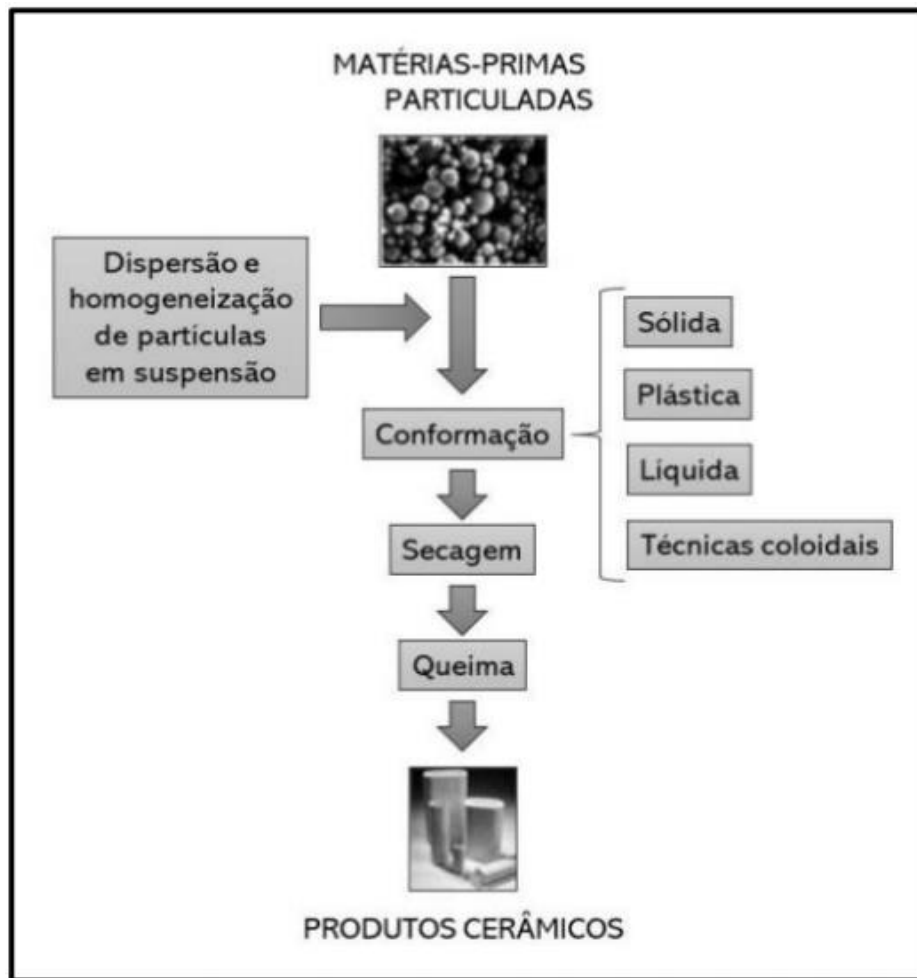
Apesar da alta eficiência de degradação obtida na utilização de um catalisador na forma de pó, ela se torna inviável em larga escala, visto que seria necessário realizar uma operação de separação do pó fino e do efluente tratado. Tal fato estimulou diversos estudos visando a obtenção de catalisadores de ZnO em forma de peças (FARIA, 2019; PEÇANHA, 2018; RUELLAS *et al.*, 2019a; RUELLAS *et al.*, 2019b; SEMENSATO *et al.*, 2018), utilizando diversas rotas de processamento, como descrito a seguir.

3.3 Processamento de materiais cerâmicos

Para a produção de peças cerâmicas, de um modo geral, são necessárias 4 etapas principais, representadas na Figura 4.

A necessidade de obtenção de um meio poroso interfere diretamente na rota de processamento adotada, uma vez que a efetividade do processo fotocatalítico depende da área superficial do semicondutor que está em contato com o corante (FARIA, 2019; MOURÃO; MENDONÇA, 2009). É importante ressaltar que a etapa de queima, apesar de fundamental para o aumento da resistência mecânica do produto final, pode comprometer as suas características, causando o fechamento parcial dos poros e, também, crescimento dos grãos (FARIA, 2019; SEMENSATO *et al.*, 2018), efeitos indesejados nos produtos para aplicação fotocatalítica.

Figura 4 – Etapas utilizadas no processamento de materiais cerâmicos



Fonte: Adaptado de Ortega *et al.* (2000, p. 226).

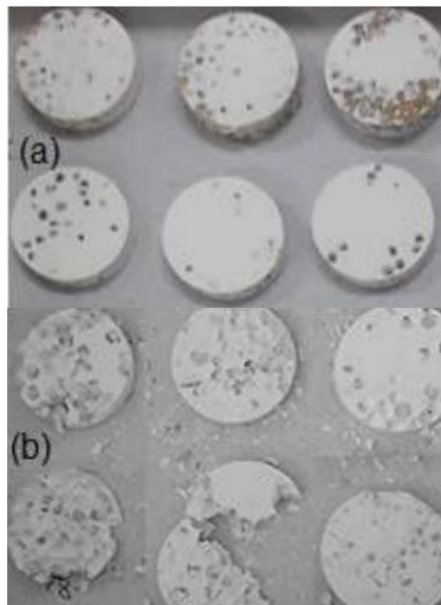
Ainda que a elevada área exposta à luz, garantida pelos consideráveis níveis de porosidade, favoreça a eficiência fotocatalítica do processo, a porosidade também ocasiona a diminuição da resistência mecânica do material. Sendo assim, deve-se, também, considerar a integridade do produto, de modo que este tenha resistência mecânica adequada para perdurar durante o processo de descontaminação fotocatalítica (FARIA *et al.*, 2018; MARÇAL, 2014). Além disso, a possibilidade de utilização do catalisador poroso por diversos ciclos fotocatalíticos também é de extremo interesse (FARIA, 2019).

Dentre as principais técnicas de obtenção de porosidade, pode-se citar a adição de fase de sacrifício, o método por réplica, entre outras (MARÇAL, 2014). Tais técnicas, apesar de muito utilizadas, apresentam um limitado controle de homogeneidade e da própria porosidade.

3.3.1 Fase de sacrifício

A técnica de adição de fase de sacrifício consiste em incorporar materiais orgânicos ao pó cerâmico de forma homogênea, a fim de obter uma boa distribuição dos poros. Problemas como baixa homogeneidade entre a fase de sacrifício e material de interesse, além de baixa resistência mecânica após queima, podem surgir nas etapas de processamento (Figura 5).

Figura 5 – Peças porosas defeituosas de ZnO obtidas por meio da técnica de adição de fase de sacrifício de sementes de chia, sendo (a) antes do processo de queima e (b) após o processo de queima



Fonte: Adaptado de Faria (2019, p 64).

Após conformação e queima da mistura, os materiais orgânicos são eliminados, deixando espaços vazios na estrutura após a queima (FARIA, 2019; SEMENSATO *et al.*, 2018). Segundo Faria (2019), o material escolhido como fase de sacrifício deve possuir granulometria adequada para a aplicação da peça, visto que, quando utilizado material com alta granulometria, há um comprometimento da integridade física e, assim, das propriedades mecânicas do produto acabado. Além disso, a presença de aditivos de compactação e a garantia de uma boa homogeneização da mistura antes da conformação são fundamentais para o sucesso na obtenção do produto acabado.

3.3.2 Réplica

A obtenção de peças via réplica ocorre por meio da preparação de uma mistura do material cerâmico com água e aditivos (defloculante, antiespumantes, entre outros), de modo a se obter uma barbotina com viscosidade adequada para impregnação em uma matriz porosa (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014), geralmente polimérica. Durante a queima, a matriz será degradada, de modo que o produto acabado possuirá apenas o material de interesse com geometria dos poros da matriz (DIAS, 2015; FARIA, 2019; STUDART, 2006). O uso de aditivos é fundamental para se obter peças que possuam integridade física após a queima, segundo Faria (2019). A Figura 6 mostra peças obtidas por Faria (2022), por meio da técnica de réplica com incorporação de aditivos (Carboximetilcelulose e Poliacrilato de sódio).

Figura 6 - Peças porosas de ZnO obtidas por meio da técnica de réplica



Fonte: Adaptado de Faria (2022, p. 53).

Nesta pesquisa foi estudada uma técnica não explorada pela comunidade científica e ainda em desenvolvimento: a gelatinização a frio (GF).

3.3.3 Gelatinização a frio

A técnica de gelatinização a frio apresenta como principal vantagem o baixo custo. Inexistente em literatura (com exceção para os trabalhos publicados pelo grupo), a técnica vem sendo desenvolvida e aprimorada dentro da linha de pesquisa de Compósitos e Materiais

Cerâmicos, sob supervisão da professora Sylma Carvalho Maestrelli e é baseada na utilização de gelatina comercial (utilizada em alimentos) como formador da estrutura tridimensional do corpo e dos poros da estrutura, utilizando água como solvente. A técnica já foi utilizada na obtenção de corpos argilosos de elevada porosidade (acima de 40%), variando-se diversos parâmetros de processamento como relação material:água:gelatina, teor de aditivos e parâmetros de secagem e queima (STORION *et al.*, 2018b).

Storion *et al.* (2018b) afirmam que, apesar da necessidade de controlar diversos parâmetros como temperatura de gelatinização e pH, além dos parâmetros de queima, o tempo de produção de peças via gelatinização a frio é pequeno, com alta reprodutibilidade. Não há nenhuma outra publicação envolvendo a produção de peças porosas por meio da técnica, além da citada. A Figura 7 exhibe as amostras obtidas por Storion *et al.* (2018) utilizando a técnica de gelatinização a frio contendo 60% de teor de sólidos (argila comercial).

Figura 7 - Amostras conformadas pela técnica de gelatinização a frio contendo 60% de argila (60% de teor de sólidos)



Fonte: STORION *et al.* (2018b, p. 11).

Uma vez que os resultados se mostraram promissores utilizando-se argila (de média plasticidade) como matéria-prima para a confecção de corpos rígidos porosos, este trabalho visou investigar a produção e caracterização de um material de baixa plasticidade, mas de ampla aplicação no mercado (ZnO), por meio da técnica de GF.

3.3.4 Secagem e queima

Na preparação e obtenção de corpos cerâmicos porosos, a secagem e queima são etapas críticas do processo, uma vez que é desejado o aumento da resistência mecânica de modo que os poros não sejam totalmente fechados (GHAZALI *et al.*, 2018). Segundo Chiang, Birnie e Kingery (1997), juntamente com Reed (1994), o estabelecimento das curvas de secagem e queima adequadas é de extrema importância, uma vez que trincamentos e rupturas das amostras podem ocorrer.

Na etapa da secagem, a água (tanto superficial quanto estrutural) é removida do material por meio de energia fornecida ao sistema, de modo que a taxa de saída de água é diretamente proporcional à intensidade desta energia fornecida (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; REED, 1994).

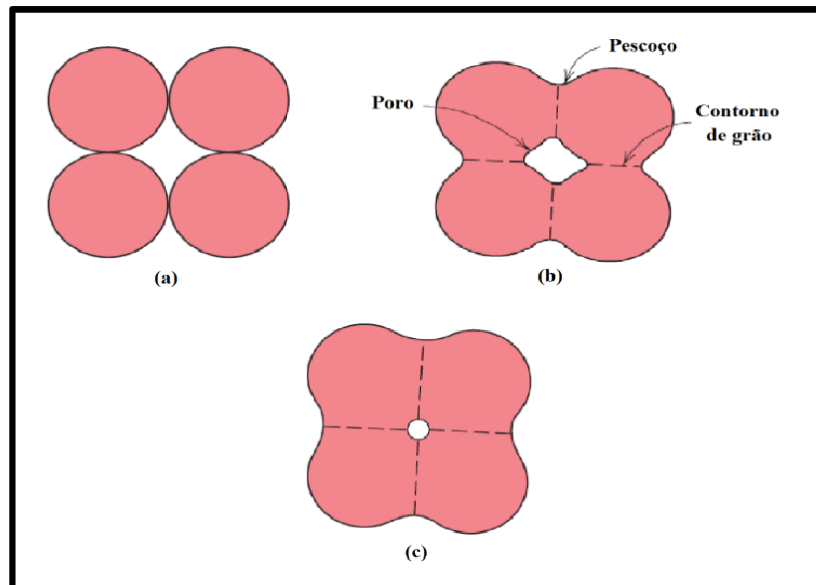
Para que a integridade física e mecânica da peça seja mantida, a taxa de remoção da água superficial deve ser igual à taxa difusional de remoção da água estrutural do material, alcançado por uma lenta curva de secagem (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; REED, 1994). Segundo Callister e Rethwisch (2009), quando esta igualdade entre as taxas não é obtida, a parte externa seca mais rapidamente do que o interior da peça, ocasionando uma contração não uniforme na superfície do material. Além disso, o teor de água no corpo também possui influência direta na contração que a peça irá sofrer: quanto maior o teor de água presente, mais intensa será a contração (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Após a secagem, dá-se o processo de queima, onde a ligação entre as partículas é ocorrida de maneira paulatina, convertendo o pó cerâmico em um sólido policristalino (REED, 1994). Segundo Reed (1994), o processo de sinterização por si só é interdependente à queima de um material, uma vez que a queima é a transição de um corpo denominado “verde” para um produto acabado. A queima é, então, subdividida em 3 etapas: reações pré-sinterização, sinterização e resfriamento.

Na primeira etapa, acontecem as reações pré-sinterização, que irão remover os produtos advindos da decomposição dos aditivos do processamento do material. Como essa eliminação dos produtos gasosos é feita por meio da estrutura física do corpo cerâmico, caso seja realizada de maneira descontrolada, pode danificar a integridade da peça. Deste modo, a velocidade de aquecimento (ou taxa de aquecimento) deve ser também muito bem avaliada (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; REED, 1994).

Durante o processo de sinterização, que somente ocorre após o sistema atingir 25% da temperatura de fusão (KUANG; CAROTENUTO; NICOLAIS, 1997), as superfícies das partículas são regularizadas, ocasionando a formação dos grãos por meio do fenômeno de empescoamento (Figura 8) e da diminuição da porosidade. Conforme os poros vão se retraindo, os grãos crescem e a densidade aumenta. Grãos que não apresentam crescimento efetivo e possuem menor número de faces (abaixo de 6, com curvatura convexa) são englobados pelos grãos maiores (apresentam 6 faces e curvatura côncava) (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; REED, 1994).

Figura 8 - Fenômeno de empescoamento: a) Partículas de material cerâmico a verde, b) Coalescência das partículas e formação de poros após o início da sinterização e c) Diminuição dos poros e formação dos grãos



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2009, p. 325).

Na etapa final da sinterização, o processo de densificação se encerra, com o fechamento dos microporos (HO; LO; LIN; LAN, 2018; KUANG; CAROTENUTO; NICOLAIS, 1997; REED, 1994). Com isso, ocorre o processo de resfriamento, no qual os processos térmicos e químicos são finalizados e as propriedades físicas e mecânicas da peça começam a se definir (GHAZALI *et al.*, 2018; PALMEIRA *et al.*, 2021). Também é importante ressaltar que, devido à ocorrência de choques térmicos e contrações superficiais, a taxa de resfriamento também deve ser controlada, uma vez que a estabilidade estrutural do material pode ser comprometida com o aparecimento de trincas e defeitos oriundos de um resfriamento descontrolado.

Segundo Ghazali *et al.* (2018), existem diversos tipos de sinterização, sendo eles divididos em duas categorias principais: sinterização convencional e avançada. O método

convencional de sinterização é caracterizado pela sua facilidade de aplicação em produções em massa de corpos cerâmicos, além de possuir menor custo operacional. Já os métodos avançados como *spark plasma sintering*, prensagem a quente, TSS e sinterização via micro-ondas, são caracterizados por possuírem maiores custos operacionais e, na maioria dos casos, levarem à formação de diferentes produtos finais, o que, muitas vezes, diminui a viabilidade econômica do processo (GHAZALI *et al.*, 2018; PALMEIRA *et al.*, 2021).

Devido ao foco deste trabalho em realizar a queima convencional e via TSS na obtenção de peças porosas de ZnO, elas serão discutidas mais detalhadamente a seguir.

3.3.5 Queima convencional

Caracterizado por sua simplicidade e baixo custo, o método convencional de queima consiste, basicamente, na aplicação de temperatura em um pó previamente compactado sob temperatura ambiente (GHAZALI *et al.*, 2018). O processo convencional não é feito com aplicação de pressão na peça ao longo do aquecimento; tal método (chamado de prensagem a quente) pode otimizar o processo de densificação, de forma que materiais cerâmicos irão densificar a temperaturas mais baixas do que o normal e são utilizados para obtenção de materiais nanoestruturados (ABDELRAZEK, 2012; CHINELATTO *et al.*, 2012; GHAZALI *et al.*, 2018).

Segundo Chinelatto *et al.* (2012), o controle da densificação e do tamanho dos grãos é obtido pelo controle da curva de aquecimento e das temperaturas de queima, uma vez que ambos os fenômenos ocorrem, simultaneamente, por meio dos mesmos mecanismos de difusão. Entretanto, o controle da curva de aquecimento não é de fácil obtenção, de modo que a otimização do processo é extremamente difícil.

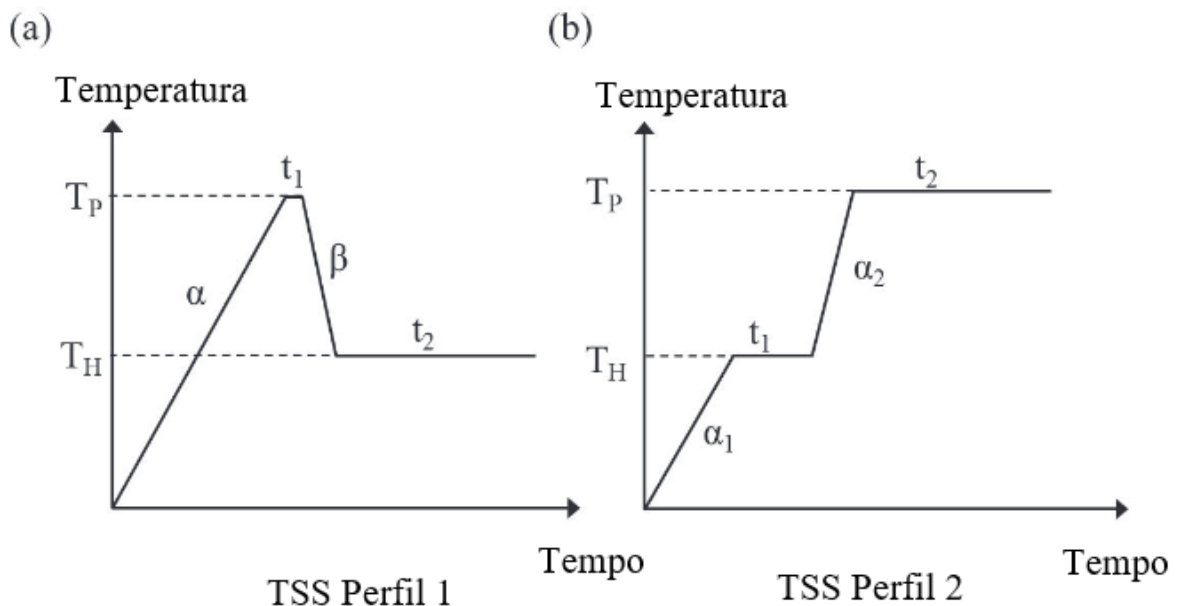
Neste processo, o calor é transferido para o material por meio de processos de condução, radiação e convecção, de forma que a superfície é aquecida primeiro e o calor penetra na peça até o seu núcleo (ABDELRAZEK, 2012). Desta forma, o gradiente de temperatura é formado da superfície para o interior do material cerâmico (ABDELRAZEK, 2012). Os fornos utilizados nos processos convencionais, geralmente, consomem grandes quantidades de energia e dependem de diversos elementos (combustíveis, materiais refratários etc.) para manter a temperatura ao longo do tempo (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010).

3.3.6 Two Step Sintering (TSS)

A técnica de sinterização em duas etapas (*two step sintering* ou TSS) é uma técnica de sinterização não-convencional, e possui, como característica principal, o controle no processo de crescimento dos grãos, de modo a se obter microestruturas mais refinadas com custo relativamente mais baixo (AL-QADHI; LI; NI, 2019; LIN; JONGHE, 1997; UBENTHIRAN; THANIHAIHELVAN; SINGH, 2018).

De maneira geral, a TSS pode ser aplicada de duas maneiras: com aplicação de temperatura mais alta (denominada temperatura de sinterização T_P) na primeira etapa (Figura 9a) ou aplicação de temperatura mais baixa (temperatura de queima T_H) na primeira etapa (Figura 9b). Em ambos os perfis, a duração da primeira etapa (t_1) é sempre menor do que a segunda etapa (t_2) (LÓH *et al.*, 2016; UBENTHIRAN; THANIHAIHELVAN; SINGH, 2018). A utilização do perfil representado na Figura 9a é amplamente relacionada à obtenção de grãos com crescimento controlado devido à baixa temperatura na segunda etapa de queima.

Figura 9 - Perfis de queima utilizados em TSS (a) com alta temperatura na primeira etapa e (b) baixa temperatura na primeira etapa



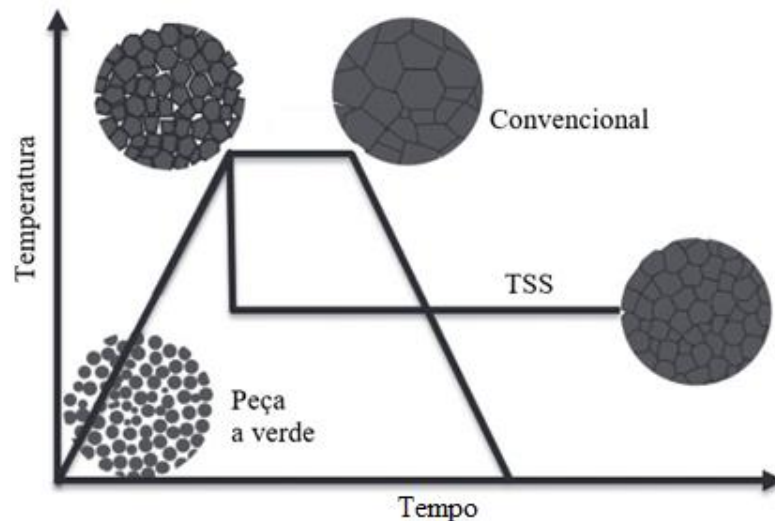
Fonte: Adaptado de Ubenthiran, Thanihaihelvan e Singh (2018, p. 4).

A aplicação da temperatura de sinterização na primeira etapa da TSS deve ser alta o suficiente para que a amostra atinja densidade crítica ao final da etapa, de forma que os poros se tornam subcríticos e instáveis à contração. Deste modo, a segunda etapa ficará responsável pelo controle do tamanho dos grãos ao longo da densificação da peça, que será proporcional ao

tempo de duração t_2 (LIN; JONGHE, 1997; LÓH *et al.*, 2016; SHAHRAKI *et al.*, 2011; UBENTHIRAN; THANIHAICHELVAN; SINGH, 2018).

Na Figura 10 é possível observar o esquema de densificação da técnica de TSS em comparação com técnicas convencionais com apenas uma etapa de sinterização/queima. Nas técnicas convencionais, a densificação da amostra ocorre concomitantemente com o crescimento descontrolado dos grãos, resultando em microestruturas grosseiras, enquanto, via TSS, é obtida uma microestrutura mais refinada, com menores grãos (GONZÁLEZ-CORROCHANO; ALONSO-AZCÁRATE; RODAS, 2014; UBENTHIRAN; THANIHAICHELVAN; SINGH, 2018).

Figura 10 - Comparação entre os esquemas de densificação entre a sinterização convencional e TSS



Fonte: Adaptado de Ubenthiran, Thanichaichelvan e Singh (2018, p. 6).

4 METODOLOGIA

Esta pesquisa classifica-se em experimental-laboratorial, uma vez que foram avaliadas diferentes composições na obtenção de peças porosas de ZnO por meio da técnica de gelatinização a frio. Para fins de detalhamento da metodologia utilizada, esta foi dividida em 4 partes: A) caracterização dos materiais precursores, B) estudos preliminares de técnica de gelatinização a frio, C) obtenção das peças porosas de ZnO via gelatinização a frio e D) caracterização física e ensaios fotocatalíticos das peças obtidas por sinterização convencional e TSS.

A Caracterização dos materiais precursores

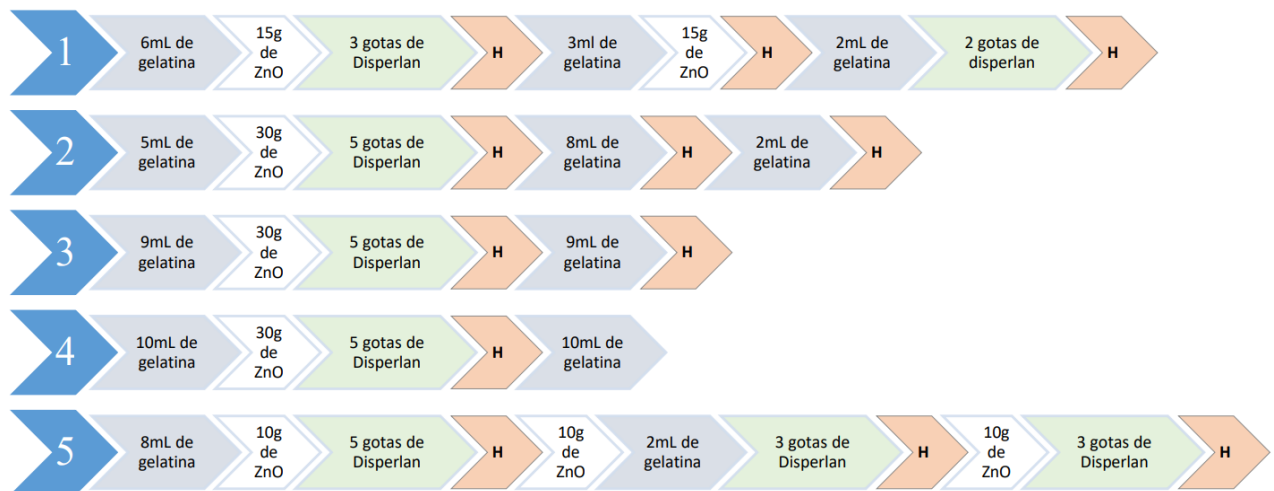
Inicialmente, o ZnO utilizado (99% de pureza, MW: 81,38 g/mol – Synth®) foi caracterizado via Difração de Raios X (DRX) para verificação da cristalinidade e determinação das fases presentes antes das misturas, fazendo uso do equipamento Rigaku Ultima IV do Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG, com tubo de cobre ($K\alpha = 0,1542$ nm), com potencial de aceleração e corrente de 40 kV e 30 mA, respectivamente, em varredura angular contínua entre 15 e 75°, passo de 0,02°. A identificação dos picos foi feita por meio de indexação ao banco de dados cristalográficos PDF 2003 (*Powder Diffraction File*) da JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*).

Além disso, foram feitos ensaios de Fisissorção de Nitrogênio (B.E.T.) para determinação da área superficial específica do pó e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), de modo a se analisar eventos físico-químicos endo/exotérmicos e de alterações na massa em função do aumento da temperatura. Ambos os ensaios foram realizados na Universidade Federal de Alfenas, campus de Poços de Caldas/MG. Os ensaios de B.E.T. foram realizados utilizando o equipamento *Micromeritics ASAP 2020*, com temperatura de 77K. Para as técnicas DSC e TG foi utilizado concomitantemente o equipamento *Netsch Júpiter STA 449F3*, com 10 mg de óxido em cadinho de liga platina-ródio sob a atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10K/min e faixa de temperatura de 200 a 1100°C.

B Estudos preliminares da técnica de gelatinização a frio

Após caracterização do material precursor, algumas composições de barbotina utilizando a gelatina comercial como elemento de liga foram investigadas, sempre seguindo a metodologia proposta por Storion (2018). As diferentes composições foram desenvolvidas por meio da investigação e variação dos seguintes parâmetros: teor de sólidos (ZnO), mantendo-se a relação gelatina/água constante, taxas de aquecimento, patamares e temperaturas de queima. Foram utilizadas 5 composições, variando o processo de adição de ZnO e quantidade de Disperlan (defloculante eletrostérico) adicionado na suspensão, de acordo com o esquema representado na Figura 11, onde está apresentada a ordem de adição de cada componente, além de deixar explícito os momentos de homogeneização da mistura (registrados com a letra H).

Figura 11 - Metodologia para o preparo para cada barbotina estudada. Na figura, a letra H representa o processo de homogeneização da mistura



Fonte: Próprio Autor.

As barbotinas foram vertidas em molde de aço de geometria retangular, do qual as paredes removíveis e o próprio molde em si foram revestidos com plástico fino a fim de que, após o endurecimento da barbotina, a peça não quebrasse ao ser retirada. Ao serem vertidas no molde, as amostras foram levadas a resfriamento em refrigerador comercial por 24h. Em seguida, foram colocadas em secagem por 24h em temperatura ambiente e 24h em estufa à 60°C.

Após a obtenção das peças a verde, estas foram queimadas por rota convencional a 800°C/2h a uma taxa de aquecimento de 2°C/min e resfriamento a 5°C/min, condição já testada anteriormente para obtenção de peças porosas de ZnO (FARIA, 2019; SEMENSATO *et al.*,

2018). A seguir, as peças obtidas foram classificadas de acordo com: a) composição, b) facilidade de manuseio da barbotina e c) homogeneidade, de modo que as composições que favorecessem a formação de peças resistentes mecanicamente e um baixo grau de perda de material fossem escolhidas para a produção em maior escala na etapa subsequente.

C Obtenção das peças porosas de ZnO via gelatinização a frio

Obtidas as composições otimizadas utilizando dos parâmetros da etapa anterior, novas amostras foram produzidas, por meio do uso de novos moldes, com tamanho reduzido e geometria de pastilha, de forma a ser posteriormente utilizada nos testes fotocatalíticos para degradação da Rodamina B.

Para isso, fez-se uso de moldes confeccionados a partir de tubo PVC $\frac{3}{4}$ ', utilizando como base um piso cerâmico, unidos com cola silicone comercial. A fim de que a barbotina não aderisse à parede do tubo de PVC, foi utilizada uma pequena quantidade de óleo lubrificante/desengripante WD-40 no interior do molde. Para que as peças finais fossem menores, as composições foram ajustadas de forma que a barbotina possuísse cerca de 3 ml após a mistura de todos os seus componentes.

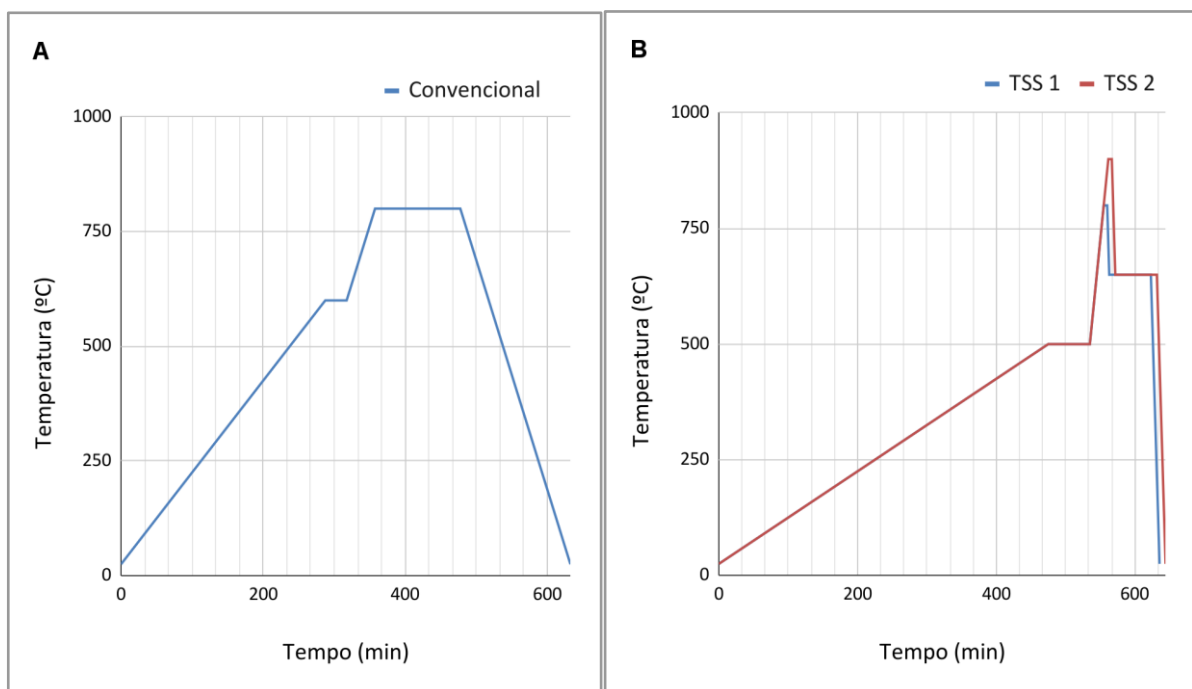
Após a refrigeração e secagem das peças a verde, estas foram sinterizadas por meio de duas rotas distintas: em forno convencional e via TSS. Os parâmetros de queima estão indicados na Tabela 3 e, nas figuras 12A e 12B, encontram-se as curvas de queima utilizadas na pesquisa.

Tabela 3 - Parâmetros de queima utilizados.

Tipo	Parâmetros
Convencional	Calcinação: aquecimento a 2°C/min até 600°C Patamar: 600°C / 30 min Queima: aquecimento a 5°C/min até 800°C Patamar: 800°C/2h Resfriamento: 5°C/min até temperatura ambiente
TSS 1	Calcinação: aquecimento a 1°C/min até 500°C Patamar: 500°C/1h Queima: aquecimento a 15°C/min até 800°C Patamar: 800°C / 5 min Resfriamento: 50°C/min até 650°C Patamar: 650°C / 2h Resfriamento: 50°C/min até temperatura ambiente
TSS 2	Calcinação: aquecimento a 1°C/min até 500°C Patamar: 500°C/1h Queima: aquecimento a 15°C/min até 900°C Patamar: 900°C / 5 min Resfriamento: 50°C/min até 650°C Patamar: 650°C / 2h Resfriamento: 50°C/min até temperatura ambiente

Fonte: Próprio Autor, 2022.

Figura 12 - Perfil de temperaturas para (A) método de queima convencional e (B) *two step sintering*



Fonte: Próprio Autor.

D Caracterização das peças obtidas

Após a obtenção das peças acabadas, estas foram caracterizadas por meio de medidas de propriedades físicas (porosidade aparente e absorção de água, utilizando-se o princípio de Archimedes) e ensaios fotocatalíticos.

No que tange os ensaios fotocatalíticos, a fim de se detectar e quantificar as alterações na concentração do corante durante os testes de fotocatalise e adsorção, foi aplicado o método de espectrometria de absorção no UV-Vis. Para isso, os ensaios foram realizados em reator fotoquímico equipado com 4 lâmpadas ultravioleta de 15W e com temperatura controlada por meio de água bombeada a 10°C por serpentinas metálicas por banho ultratermostático Solab SL 152/18.

As peças foram colocadas em béqueres de 50 ml elevados a uma altura de 15 cm da base do reator, de forma a ficar mais próximas da fonte de luz UV, juntamente com a solução aquosa do corante (utilizando a Rodamina B, corante amplamente utilizado pelas indústrias têxteis) a 5 mg.L^{-1} em água destilada ($3 \mu\text{S.cm}^{-1}$). O processo foi feito utilizando duas quantias diferentes da solução aquosa de Rh-B: 15 e 10 ml, a fim de se observar qual a melhor proporção de catalisador-corante. Em todos os ensaios utilizou-se de uma amostra “branca”, que não continha o catalisador de ZnO, de modo a se observar a degradação induzida por fotólise sem influência das peças porosas. A Figura 13 apresenta as amostras dispostas no reator fotocatalítico.

Figura 13 - Amostras do ensaio fotocatalítico dentro do reator



Fonte: Próprio Autor.

Em todos os ensaios fotocatalíticos, o sistema era deixado em repouso no escuro por 60 minutos para que a peça porosa pudesse absorver todo o corante e, assim, os resultados não fossem impactados por este processo. Após os 60 minutos, foram realizadas as varreduras de tempo 0, ponto inicial do ensaio. Em seguida, as amostras foram levadas ao reator com a luz UV, sendo realizadas varreduras a 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. As varreduras foram efetuadas entre 400 e 800 nm a fim de se obter o comprimento de onda de máxima absorção, executadas no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, presente no Laboratório de Central Analítica I da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas/MG.

Os valores de degradação total alcançados foram calculados de acordo com a Equação 8, onde DT é o valor total de degradação, C_0 a absorbância inicial da amostra (no tempo 0 do ensaio) e C a absorbância final do ensaio (FARIA *et al.*, 2018).

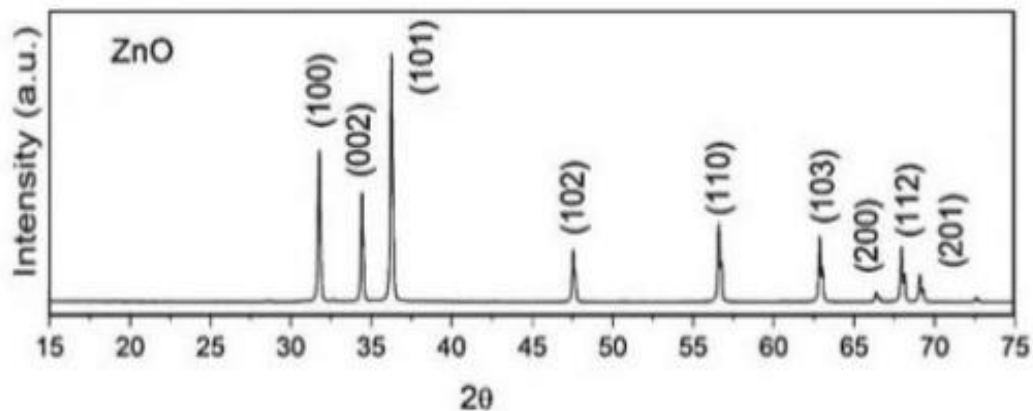
$$DT(\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (8)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Caracterização dos materiais precursores

Foi verificado, via análise DRX realizada previamente (STORION, 2018), que o ZnO utilizado apresenta estrutura cristalina hexagonal, característico do mineral Zincita (Ficha PDF # 2003-6-1451 - JCPDSICDD), conforme apresentado no difratograma da Figura 14.

Figura 14 - Difratograma do ZnO precursor



Fonte: Adaptado de Storion (2018, p. 84).

O valor encontrado para a área superficial específica do ZnO foi de $5,53\text{m}^2/\text{g}$ pela técnica de B.E.T.; já as análises de DSC/TG não indicaram nenhum evento físico-químico significativo nas curvas apresentadas. Desta maneira, conclui-se que os pós utilizados como matéria-prima estavam em concordância com as informações de pureza fornecidas pelo fabricante, não possuindo demais interferentes orgânicos.

B Estudos preliminares da técnica de gelatinização a frio

Inicialmente, foram preparadas as barbotinas conforme metodologia exposta na Figura 11. Estas foram rapidamente vertidas em molde de aço forrado com plástico e levadas para refrigeração por 24 horas. Nas Figuras 15 e 16, estão representadas as amostras antes da refrigeração por 24h e após o período na geladeira e retiradas do molde, respectivamente.

Figura 15 - Barbotinas após serem vertidas no molde de aço encapado com plástico



Fonte: Próprio Autor.

Figura 16 - “Gelatinas” ao serem retiradas do molde após 24h na geladeira



Fonte: Próprio Autor.






Durante o preparo das barbotinas, observou-se que algumas composições apresentaram mais fácil manuseio que outras, possibilitando, assim, um melhor preenchimento dos moldes e aproveitamento do material, o que ocasionou a obtenção de peças com geometria mais disforme e outras com uma geometria mais regular.

Analisando individualmente, foi possível notar que as barbotinas obtidas pelas composições 1 e 5 “endureceram” muito rapidamente, dificultando o manuseio e a passagem para os moldes, de modo que as peças obtidas foram as mais disformes de todas. Por outro lado, a barbotina obtida pela composição 2, apesar de ainda apresentar endurecimento rápido, possibilitou um melhor manuseio do que as barbotinas 1 e 5. Tal fato pode ser explicado pela concentração de ZnO, uma vez que as barbotinas 1 e 5 possuem uma menor quantidade de gelatina, ou seja, possui uma menor fração líquida, do que a 2.

As composições 3 e 4, por apresentarem maior fração líquida, logo, menor concentração de ZnO, foram as barbotinas menos viscosas, de mais fácil manuseio, tornando possível um melhor preenchimento do molde e, assim, obtendo um melhor rendimento.

As observações aqui feitas estão sintetizadas na Tabela 4, juntamente com uma imagem de cada peça obtida. Na Tabela 5, estão identificadas as frações de líquido (%L) e sólido (%S) de cada amostra.

Tabela 4 – Observações para cada composição de barbotina estudada com fotos das peças obtidas após 24h em geladeira.

Identificação	Observação	Foto
1	Difícil manuseio, barbotina pouco viscosa, baixo rendimento ao verter no molde.	
2	Manuseio melhor do que composição 1, barbotina um pouco mais viscosa, aumento no rendimento ao verter no molde.	
3	Fácil manuseio, barbotina viscosa, alto rendimento ao verter no molde.	
4	Fácil manuseio, barbotina viscosa, alto rendimento ao verter no molde.	
5	Difícil manuseio, barbotina pouco viscosa, baixo rendimento ao verter no molde.	

Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5 – Frações mássicas de líquido e sólido de cada composição investigada.

Composição	%L	%S
1	67,78	32,22
2	74,04	25,96
3	77,34	22,66
4	79,11	20,89
5	66,36	33,64

Fonte: Próprio Autor.

Após a obtenção do primeiro conjunto de peças, estas foram encaminhadas diretamente para a queima, utilizando taxa de aquecimento de 1°C/ min até atingir 500°C, com patamar de 2h. Em seguida, foi exercida taxa de 2°C/min até 800°C, com patamar de 2h. Como as amostras possuíam uma alta umidade e apresentavam elevada quantidade de componentes orgânicos (provenientes da gelatina) em sua composição, com o aumento da temperatura, a saída dos gases do interior da amostra ocasionou a sua destruição, de modo que não foi possível completar o processo de queima e obter uma peça íntegra.

Com isso, estruturou-se o seguinte processo de secagem da peça após 24h sob resfriamento: secagem a temperatura ambiente e em estufa a 60°C, ambas por 24h. Desta forma, a peça apresentou menor fração de líquidos em sua estrutura, tornando o processo de queima mais controlado, resultando em peças finais íntegras, sem rupturas de grande porte.

Na Figura 17 é possível verificar todas as peças após a queima convencional nas condições citadas anteriormente. Conforme já dito previamente, as composições 3 e 4 destacaram-se pela facilidade de manuseio da barbotina, o que resultou em peças a verde muito mais simétricas e regulares do que as outras composições. Tal fato se manteve constante após a queima, o que corrobora na utilização de tais composições nos estudos subsequentes de aplicação da técnica de gelatinização a frio, assim como os resultados observados por Storion (2018).

Figura 17 - Peças de ZnO obtidas via GF após queima convencional



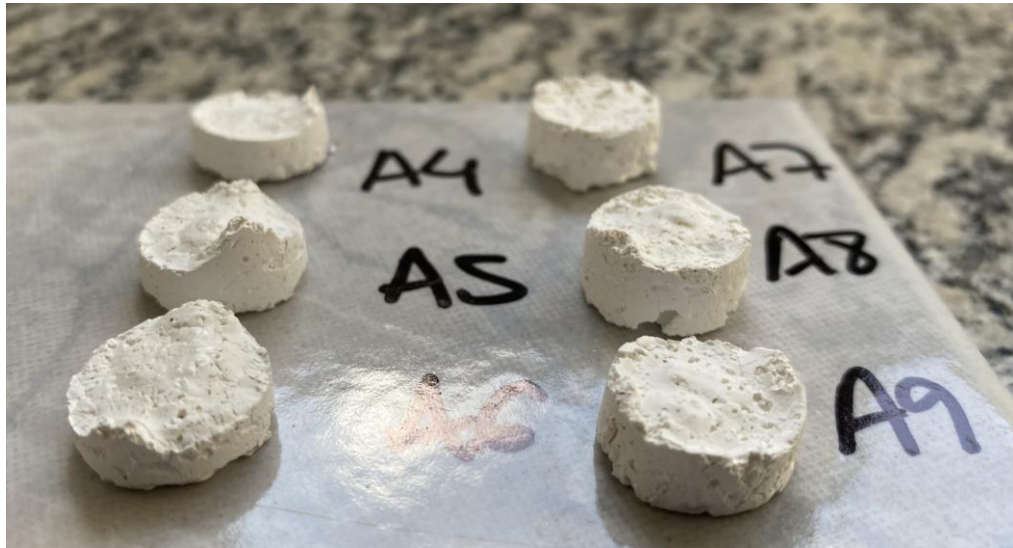
Fonte: Próprio Autor.

C Obtenção das peças porosas de ZnO via gelatinização a frio

Concluídos os estudos iniciais de aplicação da técnica de gelatinização a frio, novas peças foram confeccionadas, a partir das composições 3 e 4, renomeadas A e B, respectivamente, utilizando um molde menor, com geometria de pastilha.

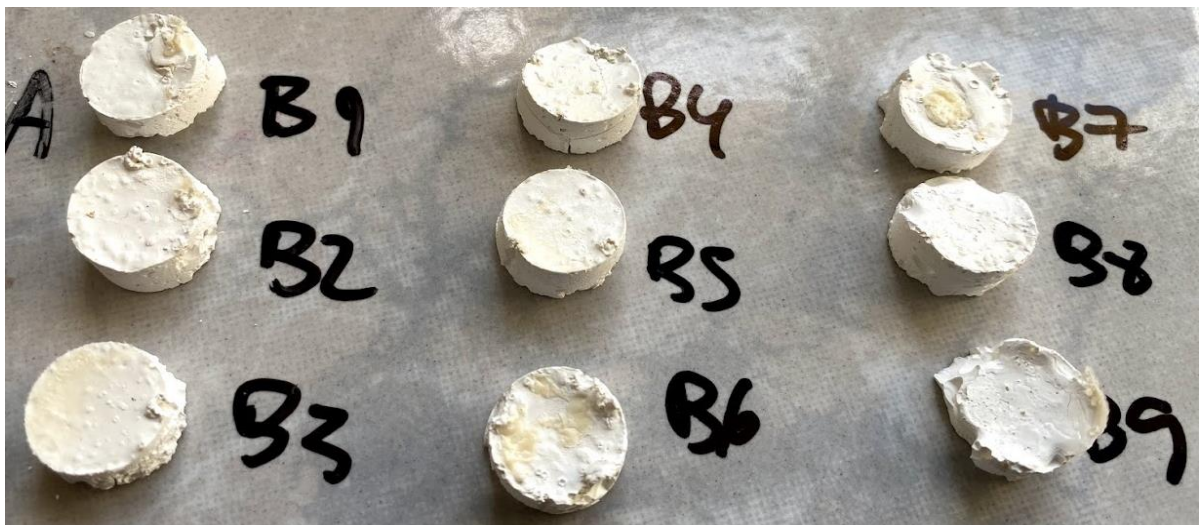
As proporções das amostras foram alteradas de forma a se obter uma barbotina com 3 ml, e, assim, a peça alcançasse tamanho final de 2 cm x 1 cm. As Figuras 18 e 19 mostram as peças obtidas a partir das composições 3 e 4 (renomeadas A e B, respectivamente).

Figura 18 - Peças porosas de ZnO (composição A) utilizando método GF após resfriamento e retirada do molde



Fonte: Próprio Autor.

Figura 19 - Peças porosas de ZnO (composição B) utilizando método GF após resfriamento e retirada do molde



Fonte: Próprio Autor.

Apesar da maior facilidade no manuseio das barbotinas utilizadas nesta etapa, as peças ainda apresentavam algumas imperfeições e irregularidades em suas superfícies, causadas tanto pela aderência na parede do molde quanto pelo próprio comportamento reológico da barbotina contendo gelatina. Tais imperfeições podem se tornar tanto defeitos superficiais, que prejudicam a resistência mecânica da peça final, quanto aliados no aumento da porosidade e área superficial, corroborando na eficiência fotocatalítica do catalisador quando em contato com o corante Rh-B. Na Figura 20 é possível verificar, em detalhes, tais imperfeições.

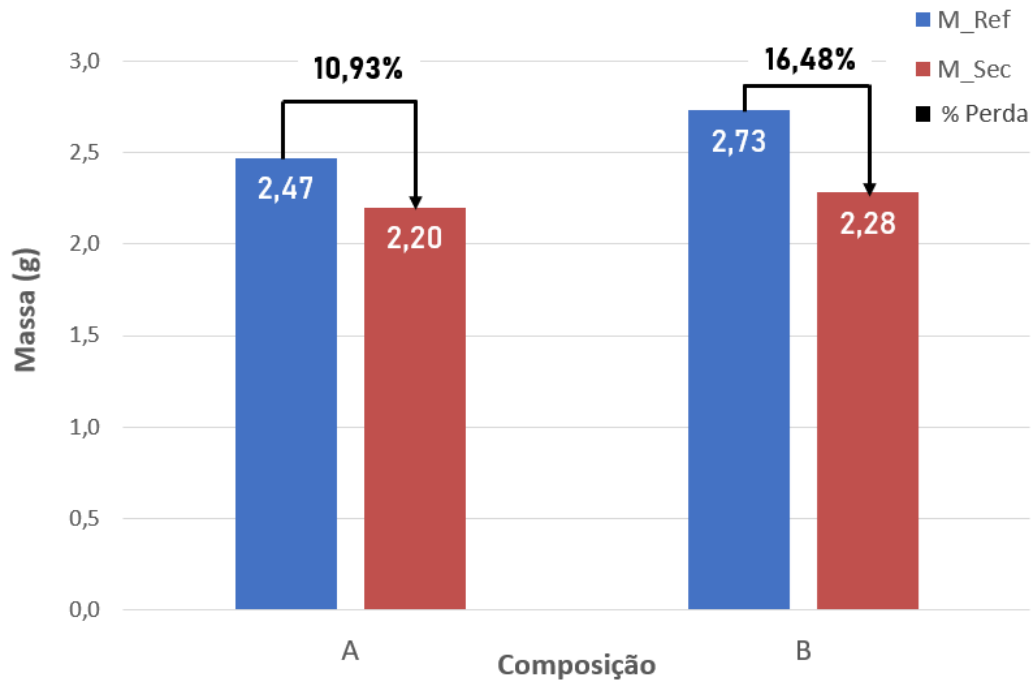
Figura 20 - Peças de ZnO obtidas via gelatinização a frio após sinterização convencional após 24 sob resfriamento. Nota-se que, apesar de muito uniforme, alguns defeitos e falhas ainda estão presentes na superfície das peças



Fonte: Próprio Autor.

Na Figura 21 estão registradas, em forma de gráfico, as massas das amostras após a refrigeração (m_{Ref}) e após o período de secagem completo (m_{Sec}). Uma vez que possui uma maior fração de líquidos, é possível verificar que a composição B possui uma maior perda de massa após o processo de secagem do que as amostras da composição A. Visto que ambas as composições sofreram perdas significativas em suas massas, referente à perda de água (tanto superficial, quanto estrutural), confirma-se a eficácia do método de secagem adotado (24h em temperatura ambiente e 24h em estufa a 60°C). Isto auxilia no processo de queima, uma vez que tal redução no teor de água presente na peça irá diminuir a contração superficial e os defeitos causados pela liberação dos gases presentes no interior da peça, resultando numa peça final com maior integridade (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Figura 21 - Massas dos corpos de prova após a refrigeração (M_Ref) e após o processo de secagem (M_Sec), e percentual de perda de água entre as etapas de refrigeração e secagem



Fonte: Próprio Autor.

Após sinterização convencional e TSS (em duas condições distintas, 1 e 2, como indicado na Figura 12), as amostras foram nomeadas conforme a Tabela 6, onde as letras A e B representam as composições 3 e 4, respectivamente, e os números 1 e 2 representam os parâmetros de queima para TSS, como já previamente indicado na Tabela 3.

Tabela 6 – Nomenclatura adotada após queima das amostras

Amostra	Composição	Sinterização
A	3	Convencional
A1	3	TSS 1
A2	3	TSS 2
B	4	Convencional
B1	4	TSS 1
B2	4	TSS 2

Fonte: Próprio Autor.

D Caracterização das peças obtidas

Após o processo de queima, as características físicas das amostras foram avaliadas. A Tabela 7 indica os valores obtidos de massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e Absorção de água (AA) de cada amostra.

Tabela 7 – MEA, PA e AA das composições investigadas.

Amostra	Massa específica aparente (g/cm³)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
A	2,15	47,33	22,04
A1	2,15	50,77	23,66
A2	2,32	53,10	22,90
B	2,23	58,90	26,38
B1	1,89	60,00	31,76
B2	1,83	63,16	34,48

Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que a composição B gerou peças com maior porosidade aparente, decorrente da maior fração líquida presente em sua barbotina e menor teor de sólidos, o que propiciou a formação de poros maiores após a remoção da fase líquida, tanto na estrutura interna da peça quanto em sua superfície. Consequentemente, a absorção de água também é maior nas peças da composição B, uma vez que há um maior número de poros presentes na estrutura.

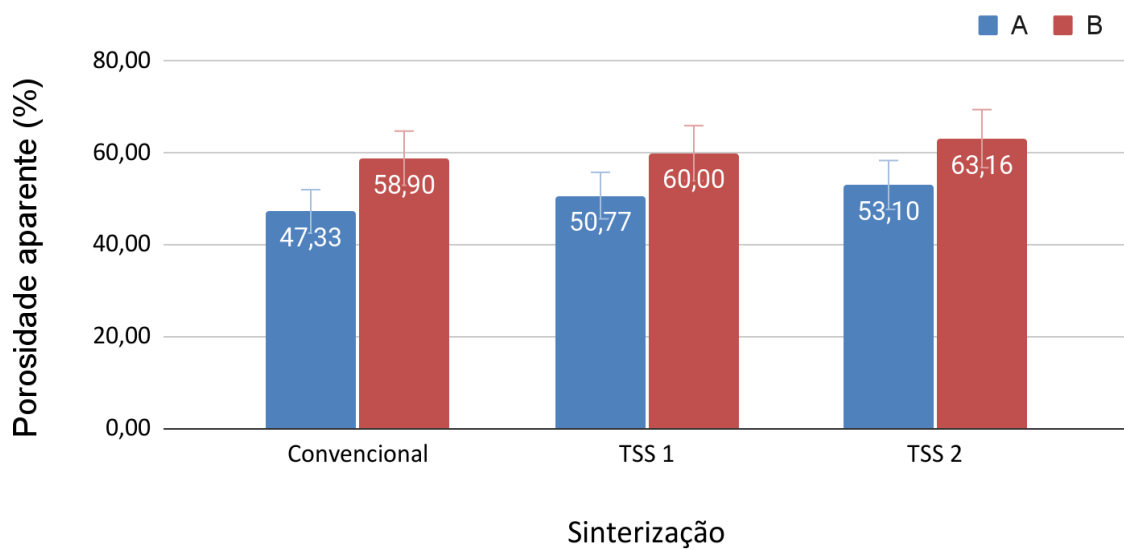
Destaca-se, também, a influência do método de queima no resultado final de porosidade. Uma vez que na queima convencional utiliza-se de um maior intervalo de tempo da amostra no forno sob alta temperatura, é iniciado o fenômeno de crescimento dos grãos e fechamento dos poros, resultando em peças com menor porosidade. Analogamente, as peças queimadas via TSS apresentaram percentuais de porosidade superiores, uma vez que a permanência sob altas temperaturas é menor, interrompendo o processo de crescimento dos grãos (LÓH *et al.*, 2016).

Dentre as duas temperaturas máximas de queima estudadas no método TSS, a temperatura de 900°C, apesar de mais alta, propiciou a obtenção de peças ligeiramente mais porosas do que a temperatura de 800°C. Tal fato pode ser explicado pelas observações de Al-

Qadhi, Li e Ni (2019), que destacam a formação das estruturas dos poros pela combustão e carbonização da matéria orgânica presente em suas amostras. No caso, a combustão da matéria orgânica residual da estrutura formada pela gelatinização é responsável pela formação da estrutura dos poros na etapa de calcinação (AL-QADHI; LI; NI, 2019). Desta forma, como a taxa de aquecimento entre a etapa de calcinação e o patamar da queima é controlada e pequena, as estruturas porosas formadas são preservadas enquanto as reações de sinterização responsáveis pela retração volumétrica da peça e pelo aumento da área de contato entre as partículas acontecem gradativamente. Nos patamares do TSS, acontece o aumento controlado dos grãos, intensificando a resistência mecânica das peças juntamente com a preservação das estruturas porosas formadas anteriormente.

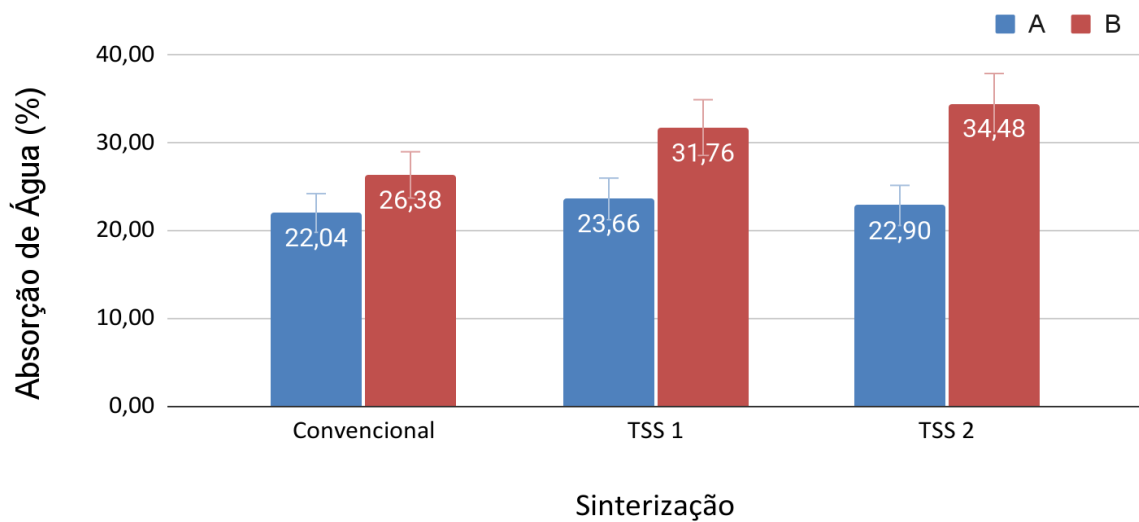
As Figuras 22 e 23 destacam os resultados de porosidade aparente e absorção de água, indicados anteriormente na Tabela 7 em função da composição e da técnica de queima utilizada.

Figura 22- Porosidade aparente da peça final em função da composição e do tipo de queima realizada



Fonte: Próprio Autor.

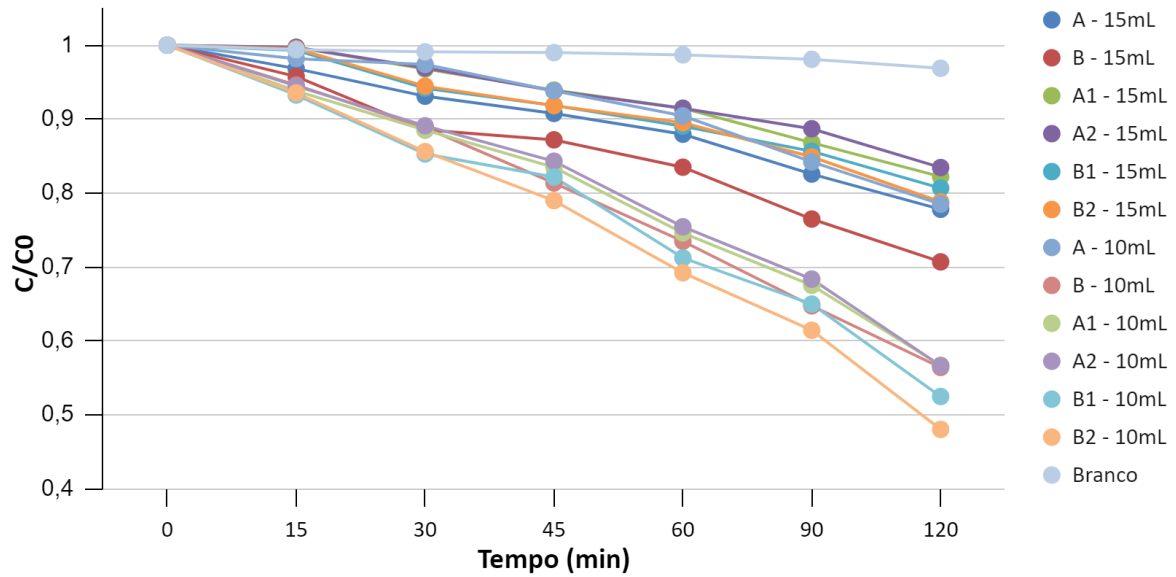
Figura 23 - Percentual médio de absorção de água da peça final em função da composição e do tipo de queima realizada



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 24 mostra os resultados referentes aos ensaios fotocatalíticos realizados para todas as amostras investigadas. É possível observar, em linhas gerais, que a utilização dos catalisadores de ZnO obtidos trouxe resultados positivos quanto à degradação da Rodamina-B, considerando-se que este é o primeiro trabalho desenvolvido utilizando a técnica de processamento por GF em materiais cerâmicos não plásticos, como é o caso do ZnO. Além disso, a influência da quantidade de corante utilizada no ensaio também é expressiva, visto que os melhores resultados foram observados em amostras com quantidades menores de Rh-B. Também é possível verificar que a presença de maior porosidade impactou positivamente no potencial fotocatalítico das amostras. O melhor resultado de fotocatalise foi observado para a amostra B2, avaliada com 10ml de corante e que conta com maior porosidade (63,16%).

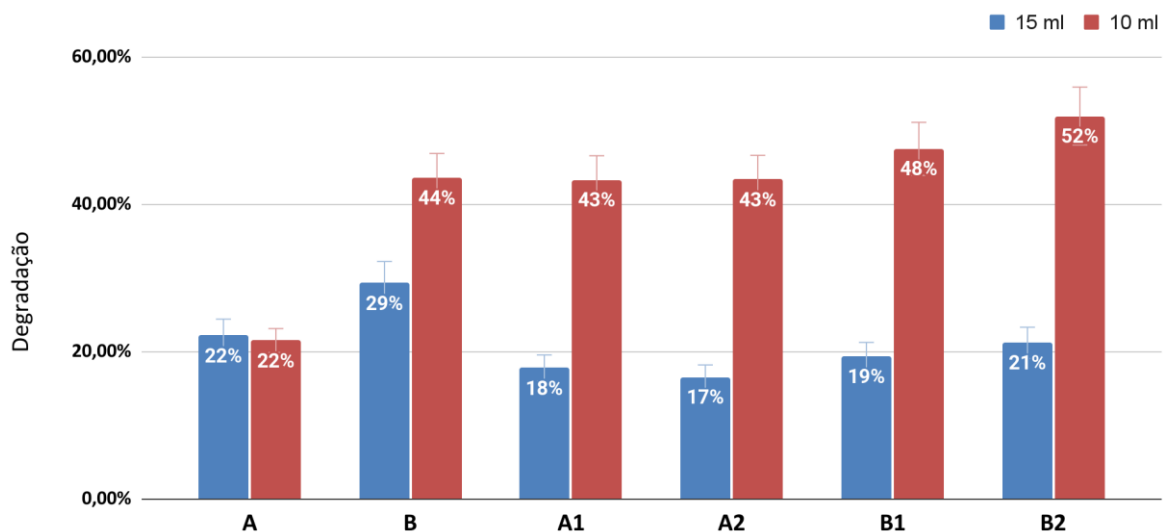
Figura 24 - Curvas de degradação do corante Rodamina-B de cada amostra investigada ao longo dos 120 minutos de ensaio fotocatalítico



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 25 mostra o percentual médio de degradação para cada composição, métodos de queima e quantidades de corante investigadas. A Figura 24 corrobora o impacto positivo na degradação final com a utilização de uma menor quantidade de corante no ensaio fotocatalítico. Também, é perceptível a influência do método de queima e do teor de sólidos e líquidos utilizados na conformação das peças, afetando diretamente na porosidade final e maior exposição de sítios ativos, já que amostras obtidas pela rota B (comparadas à rota A) apresentaram os maiores índices de degradação.

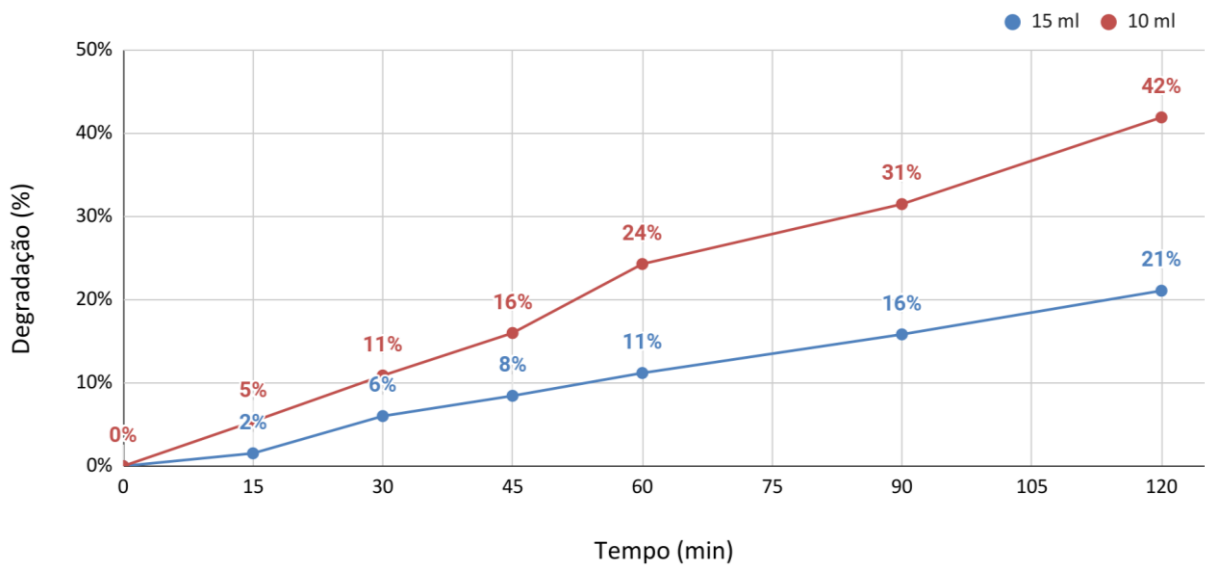
Figura 25 - Valores médios de degradação por amostra



Fonte: Próprio Autor.

A influência da quantidade de corante utilizada no processo fotocatalítico pode ser visualizada, de maneira mais clara, por meio da Figura 26, na qual estão representados os valores médios de degradação por tempo de ensaio. Amostras contendo 10 ml apresentaram percentuais de degradação até duas vezes maiores do que as de 15 ml, do início ao fim dos ensaios, com degradação média final 100% maior.

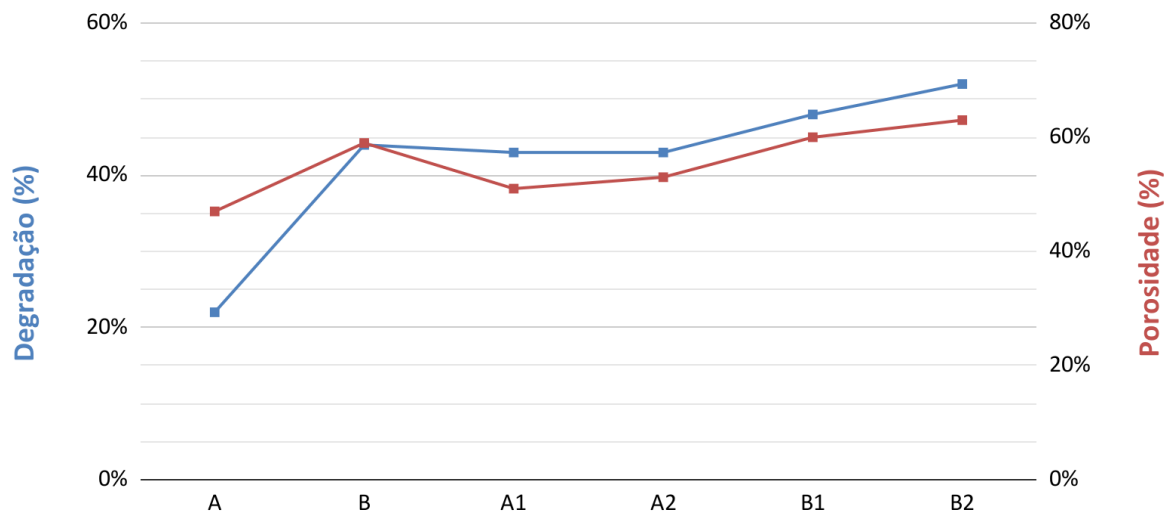
Figura 26- Degradação média por volume utilizado de corante ao longo dos 120 minutos dos ensaios fotocatalíticos



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 27 mostra o percentual médio de degradação utilizando 10 ml de corante para cada composição investigada e a porosidade aparente respectiva obtida para cada amostra. A causa-efeito de aumento na degradação versus o aumento da porosidade é nítida, principalmente quando se compara as amostras de composição A e B. A maior presença de poros possibilita uma maior área de contato entre a superfície do catalisador e o corante, de forma a favorecer o processo fotocatalítico.

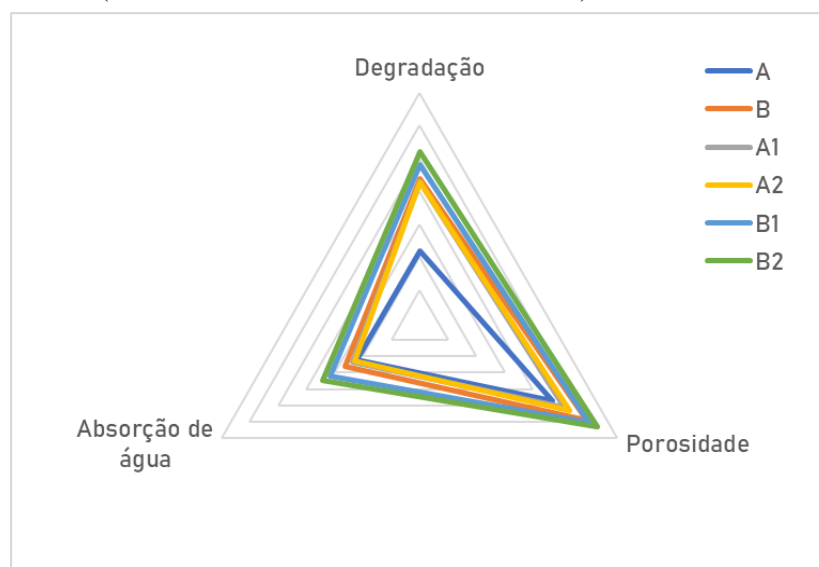
Figura 27- Valores médios de degradação e da porosidade aparente para as amostras investigadas utilizando-se 10 ml de corante



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 28 mostra um gráfico radar relacionando a porosidade, absorção de água e degradação de cada amostra (ensaios realizados utilizando 10 ml de Rh-B). É visível a relação de proporcionalidade entre as três propriedades do material: uma vez que o corpo é mais poroso, este conseguirá absorver mais água devido a uma maior quantidade de poros em sua superfície e interior; consequentemente, absorverá mais corante em sua superfície, aumentando a área de contato, propiciando uma maior degradação.

Figura 28 - Gráfico radar relacionando a porosidade, absorção de água e degradação de cada amostra (ensaios realizados utilizando 10 ml de Rh-B)



Fonte: Próprio Autor.

Na literatura, diversos autores estudaram a aplicação de peças de ZnO na degradação de Rh-B, utilizando diferentes métodos de conformação. Os resultados de porosidade e degradação fotocatalítica de Rodamina-B destes trabalhos estão registrados na Tabela 8 e na Figura 29. Dentre todas as técnicas de conformação apresentadas, nota-se que a técnica de gelatinização a frio permite alcançar altos níveis de porosidade, ainda que com taxas de degradação fotocatalítica abaixo de algumas técnicas, o que pode ser explicado pela geometria das peças obtidas pelos diferentes autores. Ruellas *et al.* (2019b) e Peçanha (2018), ao utilizarem da técnica de *slip casting*, obtiveram peças com geometria irregular com grande área de contato superficial que, aliada à porosidade, corroborou com os resultados de degradação.

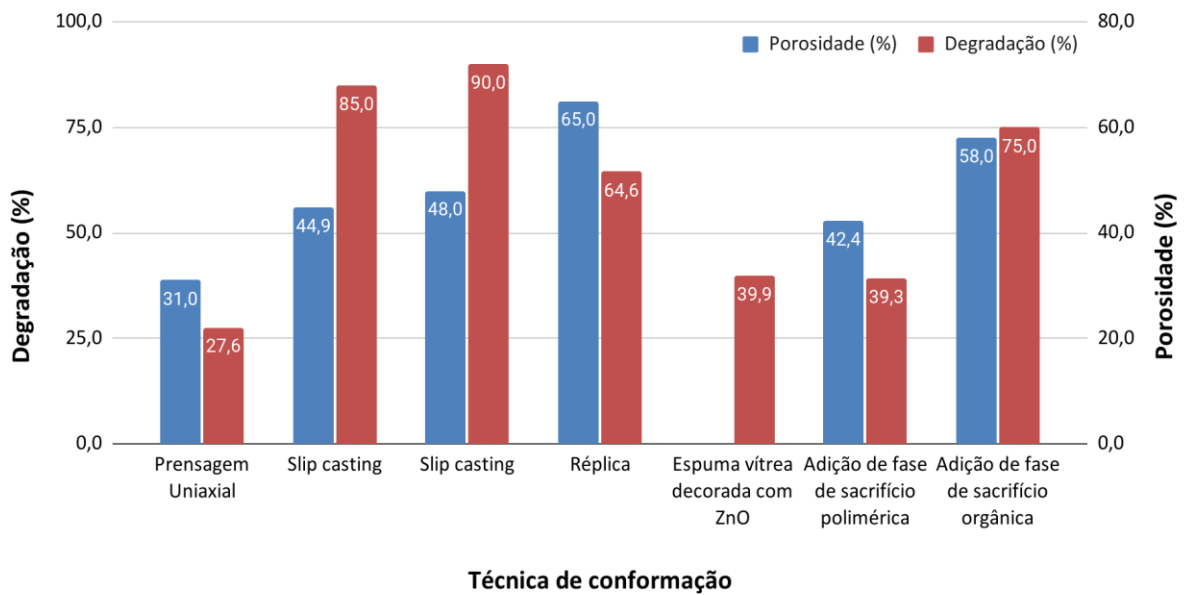
Rangel *et al.* (2019), Faria *et al.* (2022), Faria *et al.* (2018) e Semensato *et al.* (2018) também utilizaram o formato de pastilha em suas amostras, de forma com que a comparação seja mais assertiva com as peças obtidas via GF. Neste caso, as taxas de degradação obtidas pelas amostras via GF mostraram-se adequadas quando comparadas com as técnicas de conformação de outros trabalhos. Estudos mais detalhados sobre área superficial, tamanho e formato dos poros são necessários para compreender e atuar em possíveis condições detratoras do processo fotocatalítico. Ademais, a utilização de técnicas complementares para estimulação de porosidade e/ou potencial fotocatalítico também podem ser estudadas, combinando a técnica de gelatinização a frio com adição de fase de sacrifício ou dopagem do ZnO precursor.

Tabela 8 – Estudos utilizando ZnO em formato de peça na degradação de Rodamina-B.

Autores	Metodologia	Porosidade (%)	Degradação (%)
FARIA <i>et al.</i> , 2018	Prensagem Uniaxial	31,0	27,6
RUELLAS <i>et al.</i> , 2019b	Slip casting	44,9	85,0
PEÇANHA, 2018	Slip casting	48,0	90,0
FARIA <i>et al.</i> , 2022	Réplica	65,0	64,6
RANGEL <i>et al.</i> , 2019	Espuma vítrea decorada com ZnO	-	39,9
SEMENSATO <i>et al.</i> , 2018	Adição de fase de sacrifício polimérica	42,4	39,3
FARIA, 2019	Adição de fase de sacrifício orgânica	58,0	75,0

Fonte: Próprio Autor.

Figura 29 - Estudos utilizando ZnO em formato de peça na degradação de Rodamina-B



Fonte: Próprio Autor.

As propriedades mecânicas das amostras não foram aferidas devido à limitação de uso dos laboratórios causada pela pandemia de COVID-19; porém, foi possível avaliar qualitativamente a resistência mecânica das amostras por meio das observações de manuseio ao longo dos ensaios e atividades laboratoriais.

Todas as amostras apresentaram resistência mecânica suficiente para evitar quebras e rupturas ao serem manuseadas/transportadas no decorrer dos ensaios. Contudo, as amostras queimadas via TSS obtiveram menor índice de quebra em toda a realização das atividades. Tal fato deve-se ao crescimento controlado dos grãos, uma vez que a sinterização convencional foi realizada com taxa de aquecimento e temperatura de queima superior à técnica TSS. Desta forma, nas amostras queimadas por TSS, as possíveis trincas e defeitos oriundos de um aumento descontrolado dos grãos não ocorreram (AL-QADHI; LI; NI, 2019).

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a técnica de gelatinização a frio possui grande potencial na obtenção de peças porosas de ZnO, já que os níveis de porosidade atingidos estão entre 45 e 60% após a queima. Os melhores resultados de porosidade foram encontrados ao se utilizar a técnica de queima por TSS, atingindo-se valores acima de 50%. Ainda, foram obtidos resultados oriundos dos ensaios fotocatalíticos muito promissores, com níveis de degradação acima de 40% nas melhores amostras, tornando a GF uma técnica competitiva quando comparada a outras técnicas abordadas na literatura. A composição considerada ótima foi a composição B, contendo 79% de fração líquida em sua barbotina, proporcionando a formação de peças com melhores taxas de porosidade (63,16%), absorção de água (34,48%) e degradação do corante Rh-B (52%), em específico quando queimada via TSS 2 ($T_p = 900^\circ C$ e $T_H = 600^\circ C$). Também foi possível verificar resultados superiores de degradação do corante Rodamina-B ao se utilizar 10 ml de solução 0,5M nos ensaios fotocatalíticos, com taxas de degradação 100% maiores quando comparadas a utilização de 15 ml de solução 0,5M. As propriedades mecânicas das amostras foram consideradas adequadas para o manuseio ao longo dos ensaios utilizados.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realização de ensaios mecânicos para verificar, numericamente, a resistência à compressão diametral das amostras, possibilitando associar tais fatores com as propriedades já aferidas.
- Utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da geometria, tamanho e distribuição dos poros em função da técnica de sinterização e temperaturas de queima utilizadas.
- Realizar ciclos de fotocatalise, de forma a verificar o potencial fotocatalítico das amostras ao longo da sua utilização durante/após diversos ciclos.

REFERÊNCIAS

- ABDELRAZEK, K. Advanced sintering of nano-ceramic materials. **Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics**, [S.L.], p. 65-82, 5 abr. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/38287>.
- AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S.L.], v. 3, n. 5, p. 480-485, out. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286\(98\)80011-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0286(98)80011-9).
- AL-QADHI, Esam; LI, Gaiye; NI, Yaxing. Influence of a Two-Stage Sintering Process on Characteristics of Porous Ceramics Produced with Sewage Sludge and Coal Ash as Low-Cost Raw Materials. **Advances In Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 2019, p. 1-12, 12 nov. 2019. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2019/3710692>..
- ANTONOPOULOU, M. *et al.* A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, [S.L.], v. 53, p. 215-234, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.028>.
- ARAÚJO, K. S. de *et al.* Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água - an Interdisciplinary Journal of Applied Science**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 387-401, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 844 p.
- BATHIA, S. C. **Pollution control in textile industries**. New Delhi: Woodhead Publishing India Pvt Ltd, 2017. 343 p.
- BLACKSMITH INSTITUTE (Switzerland) (Org.). **The World's Worst Pollution Problems: Assessing Health Risks at Hazardous Waste Sites**. Zurich. 2012.
- BIRNBOIM, A. *et al.* Comparative study of microwave sintering of zinc oxide at 2.45, 30, and 83 ghz. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.L.], v. 81, n. 6, p. 1493-1501, 21 jan. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02508.x>.
- CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A.M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n.9, p.2423-2428, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900035>.
- CHIANG, Y.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- CHINELATTO, A. S. A. *et al.* Mechanisms of microstructure control in conventional sintering. **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, [S.L.], p. 401-422, 2 mar. 2012. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/33616>.

CLARK, D.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering: A**, [S.L.], v. 287, n. 2, p. 153-158, ago. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(00\)00768-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(00)00768-1).

DARMAWAN, B.A.; FISHER, J. G.; TRUNG, D.T.; SAKTHIABIRAMI, K.; PARK, S.W. Two-step sintering of partially stabilized zirconia for applications in ceramic crowns. **Materials**, [S.L.], v. 13, n. 8, p. 1857, 15 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13081857>.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 90 f. Dissertação (Mestrado) - 22 Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

DESORE, A.; NARULA, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. **Environment, Development and Sustainability**, [S.L.], v. 20, n. 4, p. 1439-1459, 20 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10668-017-9949-1>.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro-Brasil: ed. E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

FARIA, F. P. *et al.* Study of the influence of the porosity in ZnO samples applied to advanced oxidation processes for water depollution. **Proceedings of the 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2018. p. 436 - 447.

FARIA, F. P. **Obtenção de cerâmicas porosas de óxido de zinco para aplicação em fotocatalise**. 2019. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2019.

FARIA, F. P. *et al.* Obtaining porous zinc oxides ceramics using replica technique: application in photocatalysis. **Materials Research**, v. 25, in press, 2022. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0083>

FERREIRA, S. H. *et al.* High UV and Sunlight Photocatalytic Performance of Porous ZnO Nanostructures Synthesized by a Facile and Fast Microwave Hydrothermal Method. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 9, p. 2385, 4 maio 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14092385>.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental** – REGET. v. 18, n.1 Abr 2014, p. 79-91

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 141, p. 47-56, 2001. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400014>.

GHAZALI, M. S. M. *et al.* Conventional sintering effects on the microstructure and electrical characteristics of low-voltage ceramic varistor. **Sintering Technology - Method and Application**, [S.L.], p. 65-83, 31 out. 2018. InTech.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.78652>.

GIRALDI, T. R. *et al.* Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, n.11, p.3635-3640, 2011.
<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.3801>.

GIRALDI, T. R. *et al.* Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, [s.l.], v. 62, n. 364, p.345-350, dez. 2016. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132016623642000>.

GONZÁLEZ-CORROCHANO, B.; ALONSO-AZCÁRATE, J.; RODAS, M. Effect of pre-firing and firing dwell times on the properties of artificial lightweight aggregates. **Construction and Building Materials**, [S.L.], v. 53, p. 91-101, fev. 2014. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.099>.

CHEQUER, F. M.D. *et al.* **Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact**. In: GUNAY, M. Eco-friendly textile dyeing and finishing. London: Intechopen, 2013. Cap. 6. p. 67-89.

GUPTA, M.; WONG, W.L.E. Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering. **Scripta Materialia**, [S.L.], v. 52, n. 6, p. 479-483, mar. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.11.006>.

HAMMEL, E.C.; IGHODARO, O.L.-R.; OKOLI, O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. **Ceramics International**, [S.L.], v. 40, n. 10, p. 15351-15370, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.095>.

HAN, L. *et al.* The study of microwave and electric hybrid sintering process of AZO target. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 2016, p. 1-9, 2016. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/5294062>.

HE, H. *et al.* Apple-like Zinc-Oxide Mesocrystals as Robust and Versatile Photocatalysts for Efficient Degradation of Eight Different Organic Dyes. **Acs Omega**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 409-418, 23 dez. 2021. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.1c04782>.

HO, C.; LO, H.; LIN, K.; LAN, J. Characteristics of porous ceramics prepared from sandblasting waste and waste diatomite by co-sintering process. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [S.L.], v. 38, n. 2, p. 321-328, 9 ago. 2018. Wiley.
<http://dx.doi.org/10.1002/ep.12942>.

HU, Binjing *et al.* A highly efficient porous rod-like Ce-doped ZnO photocatalyst for the degradation of dye contaminants in water. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, [S.L.], v. 10, p. 1157-1165, 3 jun. 2019. Beilstein Institut. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.10.115>.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, [S.L.], v. 04, n. 01, p. 22-26, 2012. Scientific Research Publishing, Inc. <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2012.41004>.

KATZ, J. D. Microwave sintering of ceramics. **Annual Review of Materials Science**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 153-170, ago. 1992. Annual Reviews. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ms.22.080192.001101>.

KUANG, X.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L. A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures. **Advanced Performance Materials**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 257-274, 1997. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1008621020555>.

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; PAMPHILE, J. A.; POLONIO, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 275-290, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.

LEONELLI, C.; VERONESI, P.; DENTI, L.; GATTO, A.; IULIANO, L. Microwave assisted sintering of green metal parts. **Journal of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 205, n. 1-3, p. 489-496, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.263>.

LIN, F. J.T.; JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N. Microstructure Refinement of Sintered Alumina by a Two-Step Sintering Technique. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.L.], v. 80, n. 9, p. 2269-2277, 01 set. 1997. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03117.x>.

LÓH, N.J. *et al.* A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, [S.L.], v. 42, n. 11, p. 12556-12572, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; RIBEIRO, C.; UMAR, A. Alto desempenho fotocatalítico do Sn(OH)₆ na degradação da Rodamina B. In: VII Workshop de Tecnologia, 7, 2013, São Carlos-SP. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2013. p.389-391.

MACA, K; POUCHLY, V.; SHEN, Z. Two-step sintering and spark plasma sintering of Al₂O₃, ZrO₂ and SrTiO₃ ceramics. **Integrated Ferroelectrics**, [S.L.], v. 99, n. 1, p. 114-124, 13 jun. 2008. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10584580802107841>.

MADHAN, M.; PRABHAKARAN, G. Microwave versus conventional sintering: microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic composites. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [S.L.], v. 58, n. 1, p. 14-22, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.06.001>.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A.R de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000400009>.

MARÇAL, R. L. S. B. **Combinação de “Freeze Casting” e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa**. 2014. 96f. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2014.

MARINEL, S.; SAVARY, E.; GOMINA, M. Sintering of CuO and ZnO in a single mode microwave cavity with shrinkage control. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 57-63, jan. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/08327823.2010.11689770>

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, Araraquara, v. 32, n. 1, p.188-197, maio 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. **Journal of Materials Processing Technology**, [S.L.], v. 190, n. 1-3, p. 223-229, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.041>.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R. de; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, [S.L.], v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000800032>.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 1, p.69-72, fev. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011>.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.L.], v. 494, n. 1-2, p. 175-189, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>.

ORTEGA, F. S.; INOSTROZA, P. A. S.; PANDOLFELLI, V. C. Avaliação de sistemas gelificantes para a produção de cerâmicas porosas por meio da técnica "gelcasting" de espumas. **Cerâmica**, [S.L.], v. 46, n. 300, p. 225-229, dez. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132000000400010>.

PALMEIRA, A. A. *et al.* Influence of sintering parameters on the microstructure and mechanical properties of nanosized 3Y-TZP ceramics. **Cerâmica**, [S.L.], v. 67, n. 381, p. 14-22, mar. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132021673812908>.

PEÇANHA, L.O.O. **Obtenção de ZnO na forma de peças para aplicação em fotocatalise**. 2018. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

PIGNATELLO, J. J. *et al.* Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 1-84, jan. 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>.

- RANGEL, E. M. *et al.* Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, [S.L.], v. 58, n. 3, p. 134-140, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.002>.
- REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 658 p
- RUELLAS, T. M. O. *et al.* Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by ZnO pellets. **Cerâmica**, [s.l.], v. 65, n. 1, p.47-53, jan. 2019a. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-6913201965s12609>.
- RUELLAS, T. M. O. *et al.* Zinc oxide pieces obtained by pressing and slip casting: physical, structural and photocatalytic properties. **Environmental Technology**, [s.l.], p.1-13, 7 nov. 2019b. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2019.1683078>
- RYBAKOV, K. I.; OLEVSKY, E. A.; KRIKUN, E. V. Microwave sintering: fundamentals and modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, [S.L.], v. 96, n. 4, p. 1003-1020, 30 mar. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12278>.
- SARAVANAN, R. *et al.* Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 181, p. 133-141, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2013.02.023>.
- SEMENSATO, L. M. S. *et al.* Porous ZnO Semiconductors Obtained Through A Sacrifice Phase. **Proceedings of the 7th International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Foz do Iguaçu, 2018. p. 400 - 407.
- SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 2059-2066, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00024-2).
- SHAHRAKI, M. M. *et al.* Two-step sintering of ZnO varistors. **Solid State Ionics**, [S.L.], v. 190, n. 1, p. 99-105, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.026>.
- SINGHAL, C.; MURTAZA, Q.; PARVEJ. Microwave sintering of advanced composites materials: a review. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 11, p. 24287-24298, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.224>
- STORION, A. G. **Nanopartículas de TiO₂:WO₃ e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedade fotocatalíticas**. 2018. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018a.
- STORION, A. G. *et al.* Gelatinization Technique Applied to the Processing of Porous Clay Bodies. **Materials Science Forum**, [s.l.], v. 930, p.8-13, set. 2018b. Trans Tech Publications, Ltd. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.930.8>.
- STUDART, A. R. *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, p. 1771–1789. 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01044>.

UBENTHIRAN, S.; THANIHAICHELVAN, M.; SINGH, R. Two-Step Sintering of Ceramics. In: SHISHKOVSKY, Igor (ed.). **Sintering of Functional Materials**. London: Intechopen, 2018. Cap. 1. p. 3-21.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorventes para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 153f. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

XU, G. *et al.* Microwave sintering of ZnO at ultra-high heating rates. **Journal of Materials Research**, [S.L.], v. 16, n. 10, p. 2850-2858, out. 2001. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2001.0393>.

YADOJI, P. *et al.* Microwave sintering of Ni–Zn ferrites: comparison with conventional sintering. **Materials Science and Engineering: B**, [S.L.], v. 98, n. 3, p. 269-278, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5107\(03\)00063-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5107(03)00063-1).