

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
Campus Poços de Caldas

FELIPE DE PAULA FARIA

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

Poços de Caldas/MG
2019

FELIPE DE PAULA FARIA

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas *campus* Poços de Caldas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Materiais e Compósitos cerâmicos.
Orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli.
Coorientadora: Profa. Dra. Carolina Del Roveri

Poços de Caldas/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

F224o Faria, Felipe de Paula.

Obtenção de cerâmicas porosas de óxido de zinco para aplicação em fotocatalise / Felipe de Paula Faria. -- Poços de Caldas/MG, 2019. 98 f. –

Orientador(a): Sylma Carvalho Maestrelli.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2019. Bibliografia.

1. Óxido de Zinco. 2. Cerâmica. 3. Fotocatalise. I. Maestrelli, Sylma Carvalho. II. Título.

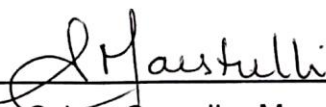
CDD – 620.11

FELIPE DE PAULA FARIA

**OBTENÇÃO DE CERÂMICAS POROSAS DE ÓXIDO DE ZINCO PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

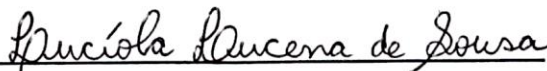
A banca examinadora abaixo-assinada aprova a dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Materiais e compósitos cerâmicos.

Aprovada em: 28 de Fevereiro de 2019.



Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Lucíola Lucena de Sousa

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Eliana Cristina da Silva Rigo

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

A Deus e à Virgem Maria.

A todos aqueles que se identificam e que posso
realmente chamá-los de meus verdadeiros amigos; que fazem parte e
realmente se reconhecem como minha família.

De modo especial, aos meus queridos pais: Ana e Flávio;
mais do que eu, são responsáveis indiretos por este trabalho ter sido realizado.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos iniciais são direcionados a Deus pela oportunidade de estar aprimorando minha formação pessoal e profissional.

Aos meus pais, Ana Maria e Flavio Donizete, por sempre acreditarem no conhecimento e através disso me mostrarem que eu posso me tornar uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus queridos amigos por compartilharem comigo todos os momentos, bons ou ruins que possibilitaram meu caminho até aqui. Agradeço ainda as velhas amizades e as recentes que fiz no decorrer da pesquisa, principalmente pessoas sensacionais que conheci no programa de mestrado.

À minha orientadora, Sylma Carvalho Maestrelli, pela paciência, companheirismo e disponibilidade. Por sempre confiar em mim e em muitas vezes ser uma grande inspiração com sua empatia. Muito obrigado.

À Carolina Del Roveri, coorientadora, pelos ensinamentos e contribuições que auxiliaram na construção deste trabalho.

À Tania Giraldi, por fornecer generosamente seus equipamentos possibilitando a execução de diversas análises.

A todos os estagiários, servidores, técnicos e docentes que se disponibilizaram e colaboraram para o acontecimento desta pesquisa.

De um modo geral, a todos aqueles que atuaram direta ou indiretamente na construção deste trabalho. Muito obrigado.

RESUMO

Processos fotocatalíticos têm sido amplamente utilizados na descontaminação de efluentes com corantes. Como apresentado por diversos autores, semicondutores na forma de pó, apresentam elevada eficiência de fotodegradação. No entanto a conformação destes materiais possibilita a obtenção de peças que são facilmente retiradas após o processo oxidativo. Assim, este trabalho investigou a produção de peças porosas de óxido de zinco (ZnO) por prensagem uniaxial, variando a pressão de compactação; método de réplica, com impregnação de diferentes barbotinas em espumas de poliuretano; e prensagem com fase de sacrifício, através de diferentes porcentagens e tipos de aditivos precursores orgânicos. As peças obtidas foram queimadas a 800 e 1000°C, por duas horas, e caracterizadas pela determinação de densidade a verde (Dv), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA), absorção de água (AA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os precursores porosos foram caracterizados por DSC/TG e as barbotinas avaliadas através de análises reológicas. Com uma solução de Rodamina B (5mg/L) investigou-se o potencial fotocatalítico das amostras produzidas sob radiação UVC. Espectrometria de Absorção no UV-Vis foi utilizada para analisar a degradação do corante. Além dos ensaios individuais, ciclos de fotodegradação foram realizados para analisar a reutilização das amostras. De um modo geral, foi observado que peças com maior porosidade mineralizaram o corante mais efetivamente. Por outro lado, a temperatura de queima influenciou diretamente as propriedades avaliadas; para todos os processamentos, os melhores resultados foram encontrados a 800°C. Na prensagem uniaxial, a variação da carga aplicada não possibilitou alterações significativas nas propriedades avaliadas. No processamento por réplica, a barbotina com 65% de ZnO e 1% de espessante constituiu peças com elevada porosidade e bons teores de fotodegradação (90,45%). Já a prensagem com fase de sacrifício apresentou os melhores resultados para as amostras com 25% de serragem de eucalipto compactadas a 60 MPa, atingindo 79,45% de fotodegradação. Todas as peças se mostraram reaproveitáveis e os níveis de mineralização mais elevados foram atingidos pelas cerâmicas obtidas por réplica.

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Réplica. Prensagem uniaxial. Fase de sacrifício. Fotocatálise.

ABSTRACT

Photocatalytic processes have been widely used in the decontamination of effluents with dyes. As shown by many authors, semiconductors powders have high photodegradation efficiency. However, the conformation of these materials enables to obtain pieces that can be easily removed after the oxidative process. Thus, this work investigated the production of zinc oxide (ZnO) porous pieces by uniaxial pressing, varying the compression pressure; replica method, with impregnation of different slip in polyurethane foams; and pressing with sacrificial phase, through different percentages and types of organic precursor additives. The samples were burned at 800 and 1000 °C during two hours and characterized by determination of green density (D_v), apparent specific mass (ASM), apparent porosity (AP), water absorption (WA) and scanning electron microscopy (SEM). The porous precursors were characterized by DSC/TG and the slips evaluated by rheological analyzes. With a Rhodamine B solution (5mg/L), the photocatalytic potential of the samples produced was investigated under UVC radiation. UV-Vis Absorption Spectrometry was used to analyze the degradation of dye. In addition to the individual tests, photodegradation cycles were performed to analyze reuse of samples. In general, it was observed that samples with higher porosity mineralized the dye more effectively. On the other hand, temperature influenced directly the properties evaluated; for all the processes, the best results were found at 800 °C. In the uniaxial pressing, the variation of the applied load didn't show significant changes at the evaluated properties. In the processing by replica, the slip with 65% of ZnO and 1% of thickener produced pieces with high porosity and great levels of photodegradation (90.45%). The sacrificial phase method presented the best results for samples with 25% of eucalyptus sawdust, compacted with 60 MPa. The degradation was equal to 79.45%. All pieces proved to be reusable and the highest levels of mineralization were achieved by ceramics obtained by replica.

Keywords: Zinc Oxide. Replica. Uniaxial pressing. Sacrificial phase. Photocatalysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura hexagonal tipo Wurtzita do ZnO.	18
Figura 2 - Micrografia ótica de estruturas cerâmicas obtidas por extrusão de forma livre.....	20
Figura 3 - Cerâmicas porosas: (a) extrudado, (b) alumina à 1600°C, (c) alumina, zircônia e titânia à 1600°C.....	21
Figura 4 - Esquematização da técnica fase de sacrifício.	22
Figura 5 - Exemplos de estruturas obtidos pela técnica fase de sacrifício: (a) células fechadas de SiC compactado e (b) TiO ₂ poroso obtido por suspensão coloidal	23
Figura 6 - Esquematização da técnica de réplica.....	24
Figura 7 - Esquematização da técnica de inserção gasosa.	26
Figura 8 - Perfis de reologias independentes do tempo.	30
Figura 9 - Comportamento dependente do tempo: (a) tixotropia e (b) reopexia.....	31
Figura 10 - Mecanismos da fotocatalise.....	35
Figura 11 - Fórmula estrutural da Rodamina B.	37
Figura 12 - Fluxograma de etapas da metodologia utilizada.....	40
Figura 13 - Materiais avaliados como fase de sacrifício no Processamento C.....	43
Figura 14 - Densidade a verde e MEA para o processamento por prensagem uniaxial.....	47
Figura 15 - Porosidade aparente para amostras obtidas por prensagem uniaxial. ...	47
Figura 16 - Ensaio fotocatalítico para peças obtidas por prensagem uniaxial e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C	49
Figura 17 - MEV para das peças produzidas por prensagem uniaxial a 90 MPa e tratadas termicamente a 800°C (esquerda) e 1000°C (direita) por duas horas que permite avaliar a influência da temperatura na microestrutura	50
Figura 18 - Sistemas do método réplica com barbotinas sem aditivos.....	52
Figura 19 - Peças de ZnO produzidas pela técnica de réplica com incorporação de aditivos.....	53
Figura 20 - MEA das amostras para o processamento por réplica.....	55
Figura 21 - Valores de porosidade aparente para amostras obtidas por réplica.	56

Figura 22 - Ensaio fotocatalítico realizado com peças obtidas por réplica e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C	58
Figura 23 - Diferença de porosidade indicada por MEV das peças obtidas por réplica e tratadas a 800°C onde: (a) 60/3; (b) 65/3; (c) 65/1 e (d) 70/1	59
Figura 24 - MEV das peças obtidas por réplica e tratadas a 1000°C para avaliação do efeito da temperatura onde: (a) 60/3; (b) 65/3; (c) 65/1 e (d) 70/1	61
Figura 25 - Curva de viscosidade para barbotinas do processamento por réplica.	62
Figura 26 - Comportamento dependente do tempo para barbotinas do método réplica.....	63
Figura 27 - Amostras com (a) sementes de mostarda e chia; (b) com sementes de mostarda e chia sinterizadas e (c) sinterizadas com açúcar	64
Figura 28 - Peças compactadas com serragem de eucalipto a (a) 60 MPa e (b) 90 MPa.....	65
Figura 29 - MEA para as peças produzidas por fase de sacrifício queimadas a (a) 800 e (b) 800 e (b) 1000°C por duas horas.....	67
Figura 30 - Valores de porosidade para amostras obtidas por fase de sacrifício tratadas a (a) 800 e (b) 1000°C.....	68
Figura 31 - Ensaio fotocatalítico para peças obtidas por prensagem com fase sacrifício e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C.....	70
Figura 32 - Diferença de porosidade indicada por MEV das peças obtida por fase de sacrifício e tratadas a 800°C onde: (a) 20, (b) 25 e (c) 30% de serragem	73
Figura 33 - Avaliação do efeito da temperatura por MEV das peças obtidas por fase de sacrifício e tratadas a 1000°C onde: (a) 20, (b) 25 e (c) 30% de serragem	74
Figura 34 - Densidade a verde das amostras para os processamentos avaliados. ..	75
Figura 35 - Melhores condições de porosidade para os três processamentos avaliados.	77
Figura 36 - Superfície de amostras obtidas por (a) prensagem uniaxial, (b) réplica (65/1) e (c) fase de sacrifício (25% a 90 MPa)	79
Figura 37 - Degradação estabelecida nos cinco ciclos de fotocatalise, realizados com as peças que apresentaram melhores resultados nas propriedades avaliadas	80
Figura 38 - Sistemas avaliados (a) antes e (b) após o 5º ciclo de fotocatalise	81

Figura 39 - Difratoograma de Raios X para amostra de ZnO.....	84
Figura 40 - Análises DSC/TG para serragem de eucalipto.	85
Figura 41 - Análises DSC/TG para amostra conformada com 25% de serragem de eucalipto.....	85
Figura 42 - Análises DSC/TG para o poliuretano usado no processamento por réplica.....	86
Figura 43 - Microanálise por EDS para amostra obtida por réplica e queimada a 800°C.	87
Figura 44 - Microanálise por EDS para amostra obtida por fase de sacrifício queimada a 1000°C.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade a verde das amostras preparadas por prensagem uniaxial....	46
Tabela 2 - Absorção de água (%) média para peças obtidas por prensagem uniaxial	48
Tabela 3 - Densidade a verde das amostras preparadas por réplica	54
Tabela 4 - Absorção de água (%) média para peças de diferentes composições obtidas por réplica e queimadas a 800°C e 1000°C.....	57
Tabela 5 - Níveis de decomposição atingidos pelas peças obtidas por réplica.....	58
Tabela 6 - Densidade a verde das amostras preparadas por prensagem com fase de sacrifício	66
Tabela 7 - Absorção de água média (%) para peças obtidas por fase de sacrifício..	69
Tabela 8 - Níveis de decomposição atingidos pelas peças obtidas por prensagem uniaxial com fase de sacrifício.....	71
Tabela 9 - Densidades relativas para os três processamentos e respectivos tratamentos térmicos	76
Tabela 10 - Massas registradas por todas as peças após cada ciclo de fotocatalise	82

LISTA DE ABREVIações

AA	- Absorção de Água
B.E.T	- <i>Brunauer, Emmett and Teller</i> - Técnica de fisissorção de Nitrogênio
CMC	- Carboximetilcelulose
DRX	- Difração de Raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
Dv	- Densidade a verde
EDS	- Espectroscopia por Energia Dispersiva
E_g	- Energia de <i>Gap</i>
FTIR	- <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
MEA	- Massa Específica Aparente
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	- Porosidade Aparente
POA	- Processo Oxidativo Avançado
RhB	- Rodamina B
TG	- Termogravimetria
UV	- Radiação Ultravioleta
UV - C	- Radiação Ultravioleta na região C
UV - Vis	- Espectrometria de absorção no Ultravioleta-Visível
ZnO	- Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1	Óxido de Zinco	17
3.2	Técnicas de processamento para materiais cerâmicos com alta porosidade	19
3.2.1	Prototipagem rápida	20
3.2.2	Extrusão	21
3.2.3	Técnica de fase de sacrifício	22
3.2.4	Método de réplica	24
3.2.5	Técnica de inserção gasosa	25
3.3	Propriedades físicas de amostras cerâmicas	27
3.4	Reologia	29
3.4.1	Viscosidade	29
3.5	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	31
3.5.1	Fotocatálise Heterogênea	32
3.6	Rodamina B	36
4	METODOLOGIA	39
4.1	Processamento A - Prensagem	40
4.2	Processamento B - Réplica	41
4.3	Processamento C - Fase de Sacrifício	42
4.4	Tratamento térmico	43
4.5	Caracterização das peças	44
4.6	Caracterização dos precursores	44
4.7	Ensaio fotocatalítico	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Processamento A - Prensagem	46
5.2	Processamento B - Réplica	51
5.2.1	Avaliação reológica	62
5.3	Processamento C - Fase de Sacrifício	64

5.4	Análise comparativa dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de conformação	75
5.5	Caracterização dos precursores	83
6	CONCLUSÕES.....	88
7	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A - Reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos, onde (a) vista superior e (b) vista frontal.....	98

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Lopes et al. (2013), as indústrias têxteis podem ser citadas como um dos oito segmentos mais importantes para a economia brasileira. O setor ainda é mencionado como o principal responsável por gerar grande volume de efluentes. Além de consumir elevado volume de água, estes processos eliminam para o meio ambiente cerca de 20% de todo corante utilizado no tingimento de tecidos e fibras (BRITES; MACHADO; SANTANA, 2011). Assim, com a necessidade de solução para tais problemas ambientais, a comunidade acadêmica tem enfrentado questões que envolvem degradação ambiental, esgotamento de recursos naturais e disposição final de resíduos.

Estudos científicos têm apresentado avanços significativos na compreensão das propriedades dos materiais utilizados na descontaminação de efluentes. Bons resultados estão associados a semicondutores baseados em pós nanométricos de Óxido de Zinco (ZnO), com maior velocidade na cinética de degradação do corante Rodamina B (RhB), fortalecendo as possibilidades de aplicação para o material em questão. Nestes casos, a fotoativação utiliza da radiação incidente nos materiais semicondutores para geração de sítios oxidativos e, conseqüente, mineralização de componentes orgânicos (LEE et al., 2015). Dias (2015) avaliou em seu trabalho a possibilidade de empregar materiais cerâmicos nos processos fotocatalíticos para a degradação de compostos orgânicos, como por exemplo, os corantes das indústrias têxteis.

A diversidade de aplicações observada para os materiais cerâmicos torna-se mais evidente à medida que os mesmos são capazes de reunir propriedades de alto interesse comercial, como alta refratariedade, alta resistência à abrasão, alta dureza e, em alguns casos elevada porosidade. De acordo com Marçal (2014), a presença de porosidade controlada pode desenvolver propriedades adicionais que estabelecem maiores possibilidades de aplicação, em comparação às cerâmicas densas. O processamento destes materiais porosos pode ocorrer de diversas formas, das quais se destacam: réplica, incorporação de fase de sacrifício, geração de bolhas por inserção gasosa e oxidação de aditivos orgânicos (SEPULVEDA; BINNER, 1999). A escolha do método mais apropriado está relacionada à estrutura final a ser obtida para atender à demanda de uma determinada aplicação.

Inúmeras publicações são realizadas utilizando semicondutores na forma de pós ultrafinos, para maior eficiência, em razão de uma maior área superficial (BEZERRA et al.; PIPI et al.; GONÇALVES et al., 2017). Entretanto, o uso do material na forma particulada possui baixa praticidade, dado que se não estiverem bem fixados, o material pode ser arrastado durante o processo, comprometer a eficácia da fotoativação e ainda implicar em novas etapas de tratamento (MATSUZAWA, 2008). Desta forma, é notória a necessidade de produção de peças porosas que disponibilizem elevada área de exposição e, inclusive, proporcione melhores condições de aplicação. Ainda que os poros sejam responsáveis por afetar diretamente as propriedades mecânicas da estrutura, são estes os responsáveis por garantir maior exposição dos compostos orgânicos aos sítios oxidativos.

Desta forma, a necessidade imediata de tratar efluentes industriais pode favorecer o desenvolvimento de técnicas eficazes e de baixo custo que utilizem materiais cerâmicos. Com isso, a obtenção de peças de ZnO com boa resistência mecânica destinada à fotocatalise pode ser uma alternativa viável para superação dos desafios encontrados na descontaminação de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter e caracterizar cerâmicas porosas de óxido de zinco, através de técnicas distintas de processamento cerâmico, para aplicação em fotocatalise, avaliando as melhores condições de processamento e produto acabado.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral desta pesquisa, tornam-se objetivos específicos:

- a) Obter peças porosas de Óxido de Zinco pelas técnicas: fase de sacrifício, prensagem uniaxial e réplica;
- b) Avaliar as propriedades físicas das peças produzidas, antes e após queima, através da determinação dos valores médios de densidade a verde, massa específica aparente, porosidade aparente e absorção de água;
- c) Caracterizar as peças obtidas por meio de ensaios de fotocatalise e microscopia eletrônica de varredura a fim de investigar a influência da microestrutura como um todo na degradação do corante Rodamina B;
- d) Comparar e otimizar as melhores condições de processamento, indicando o método de processamento com maior aplicabilidade.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Mediante os objetivos apresentados, assegura-se a fundamentação da metodologia executada, bem como a contextualização dos temas relacionados à pesquisa, através da elaboração de um levantamento teórico. Sendo assim, este capítulo abrange informações inerentes ao óxido de zinco e as possibilidades para conformação e caracterização de materiais cerâmicos porosos. Mais adiante, são apresentados os fundamentos dos processos oxidativos avançados - particularmente a fotocatalise - e todos os aspectos envolvidos no processo apontado como aplicação para o material conformado. Para finalizar, a revisão de literatura abordará as características da Rodamina B, corante designado para avaliação da atividade fotocatalítica.

3.1 Óxido de Zinco

De acordo com Mayrinck et al. (2014), o número de pesquisas envolvendo o óxido de zinco (ZnO) têm se intensificado desde o final da década de 70. Em sua maioria, os títulos dos trabalhos relacionam as palavras ZnO, nanomateriais e nanoestruturas. Nota-se que o elevado número de publicações está diretamente ligado ao crescente interesse de utilização do material nas mais variadas aplicações tecnológicas atuais. Dentre os exemplos de possíveis aplicações, é possível citar o aumento no desempenho de células solares, diodos emissores de luz, camadas refletoras de calor e proteção ultravioleta, eletrodos e bio sensores (VIEIRA, 2010). Fatores como baixo custo e disponibilidade de matéria prima têm estimulado ainda mais o potencial de aplicação do material em questão.

Em razão de suas propriedades piezelétricas, o ZnO é identificado como um semicondutor diferenciado, quando comparado a outros materiais de mesma classificação podendo ainda, ser considerado um semicondutor com características versáteis e bastante peculiares (VIEIRA, 2010).

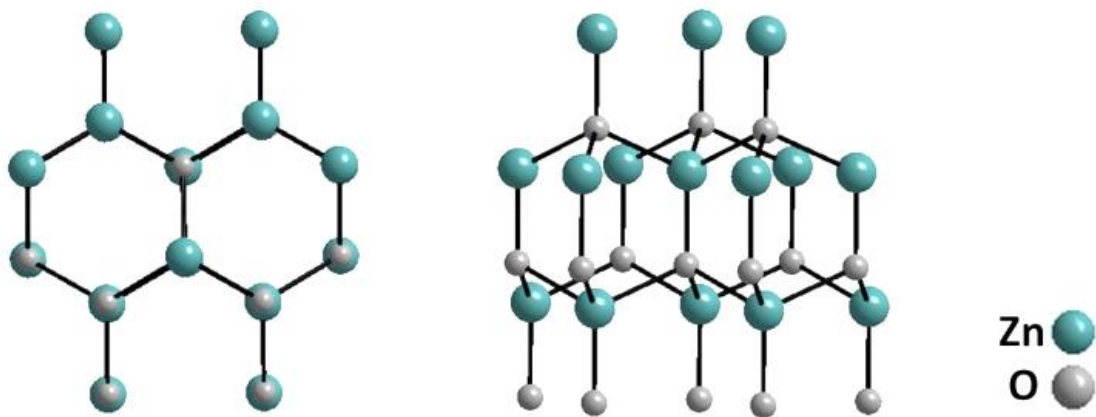
O semicondutor intrínseco do tipo n está na classe dos óxidos condutores transparentes e fotoluminescente na faixa do UV, próximo do azul. A alta diferença de eletronegatividade entre o zinco e o oxigênio (1,65 eV para o Zn e 3,44 eV para o O) determina a presença de ligações com caráter altamente iônico, resultando na elevada temperatura de fusão de 1975°C (MAYRINCK et al., 2014). Possui *band gap*

de 3,37 eV em 300 K e alta energia de ligação de éxcitons (60 meV). Características como pó fino de coloração branca e densidade igual a $5,6 \text{ g cm}^{-3}$, também fazem parte da identidade do material (ÖZGÜR et al., 2005).

Três estruturas cristalinas são observadas: wurtzita, blenda e sal gema. A fase hexagonal do tipo wurtzita é a mais comum, devido à sua estabilidade na temperatura ambiente. Já a blenda pode ser estabilizada apenas através do crescimento em substratos cúbicos; já a estrutura sal gema é obtida em pressões relativamente altas (ÖZGÜR et al., 2005).

Conforme Mayrinck et al. (2014), os parâmetros de rede da estrutura wurtzita são $a = b = 0,3249$ e $c = 0,5206$ nm, sendo constituída por átomos coordenados em tetraedro e dispostos alternadamente, camada por camada, ao longo do eixo c. Os tetraedros se arranjam na estrutura hexagonal, como mostrado na Figura 1. Essa organização resulta em 66% de volume vazio no retículo cristalino (NUNES DA SILVA, 2015).

Figura 1 - Estrutura hexagonal tipo Wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de Nunes da Silva (2015).

Nunes da Silva (2015) ressalta que os espaços vazios analisados resultam em propriedades físico-químicas de considerável importância, capazes de comportar diversos átomos em estado sólido que atuam como contaminantes e dopantes.

As características apresentadas tornam o óxido de zinco um material com elevada atividade óptica, elétrica e luminescente, de expressiva utilização na indústria de alta tecnologia (WANG, 2009).

As propriedades exibidas são fortemente dependentes da estrutura e da morfologia. Sendo assim, estabelecer o controle de seu processamento é indispensável na exploração de todo seu potencial (WANG, 2004).

3.2 Técnicas de processamento para materiais cerâmicos com alta porosidade

A presença de porosidade elevada em materiais cerâmicos configura uma combinação de propriedades que os torna indispensáveis em diversos setores. Tais estruturas são conhecidas por apresentarem baixa condutividade térmica e elétrica, baixa densidade, resistência ao choque térmico, alta permeabilidade e elevada área superficial. Em muitos casos, os poros não são características desejáveis sendo classificados como defeitos; no entanto, quando se configura um controle adequado, são obtidos sólidos, como espumas cerâmicas, com propriedades particulares difíceis de serem alcançadas em comparação aos materiais com maior densidade (STUDART et al., 2006).

Mediante a elevada aplicabilidade de tais componentes, são apontados alguns métodos de obtenção, onde avaliando suas vantagens e desvantagens, é possível combinar adequadamente matéria prima e condições de operação, para obtenção de um conjunto otimizado de propriedades.

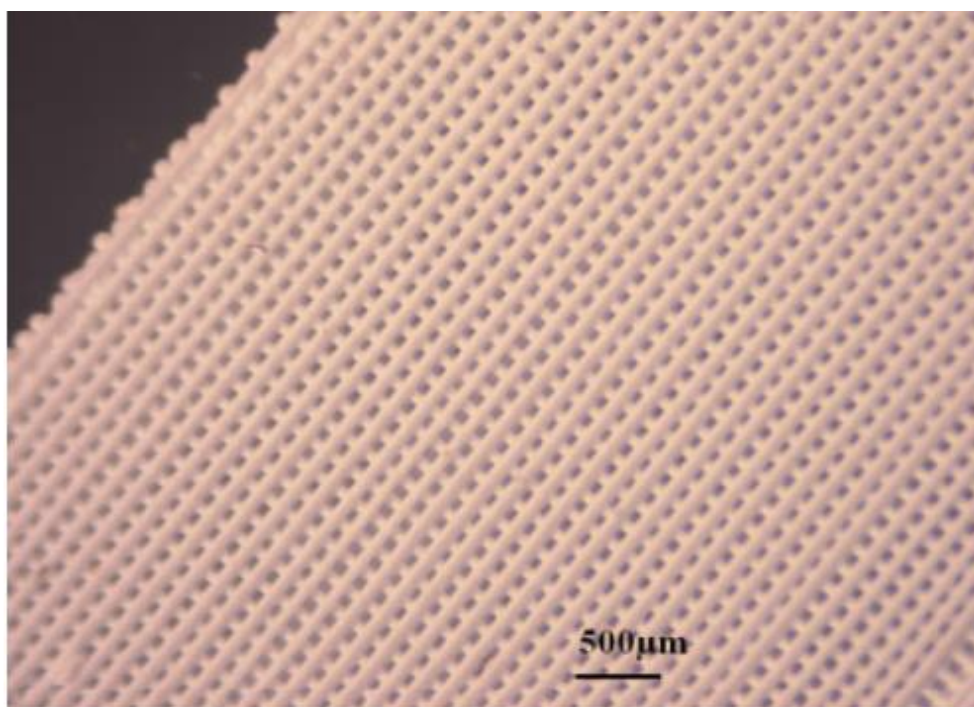
Uma porosidade constituída por poros interligados (abertos) estabelece contato com a face externa do próprio material. Com isso, essas estruturas são bastante utilizadas na fabricação de filtros cerâmicos. Quando se deseja obter um material isolante, é interessante que se tenha uma elevada quantidade de poros fechados, ou também chamados poros isolados. Os poros isolados, geralmente, possuem ar em seu interior, o que favorece e potencializa seu caráter isolante (ARAÚJO; DUTRA, 2002).

Conforme Marçal (2014) há cinco principais técnicas descritas na literatura para atender diversas demandas no que diz respeito à produção de estruturas com porosidade: prototipagem rápida, extrusão, técnica de fase de sacrifício, método de réplica e técnica de inserção gasosa. O método a ser utilizado depende basicamente da aplicação e das propriedades desejadas do produto acabado.

3.2.1 Prototipagem rápida

Com o avanço da tecnologia de impressão 3D, a prototipagem rápida vem sendo reconhecida e mais utilizada para obtenção de matrizes com porosidade e estrutura complexa. O reconhecimento alcançado tornou a técnica um procedimento usual para obtenção de protótipos baseados em estruturas tridimensionais. A montagem é realizada detalhadamente, seja ponto a ponto, ou então, camada por camada. Existem disponíveis comercialmente derivações da técnica, onde todas elas têm em comum a montagem camada por camada (IRSEN; RIEDER; SEITZ, 2005). A Figura 2 apresenta uma estrutura tridimensional obtida por extrusão com forma livre, estruturada camada por camada.

Figura 2 - Micrografia ótica de estruturas cerâmicas obtidas por extrusão de forma livre.



Fonte: Adaptado de Yang (2006).

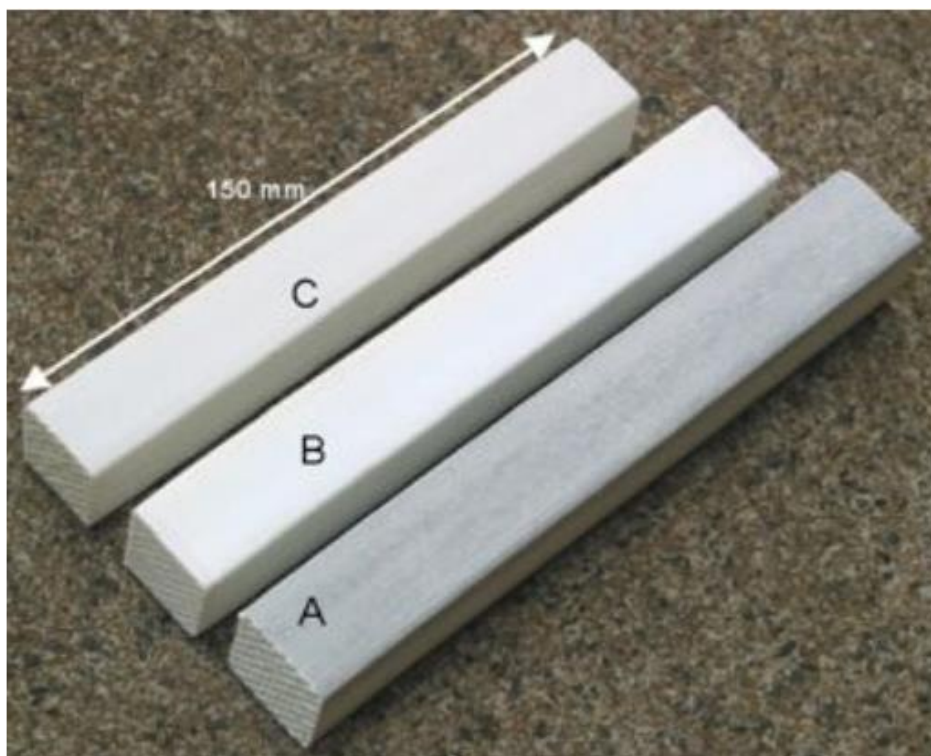
A prototipagem rápida pode ser indicada como a técnica de maior custo de fabricação dentre todas as outras. Porém, é capaz de produzir com maior exatidão diferentes morfologias e tamanhos de poros com elevada complexidade (MARÇAL, 2014).

3.2.2 Extrusão

Esse tipo de técnica possibilita a produção de cerâmicas porosas com formatos bem definidos, como exemplo, formas do tipo colmeia muito utilizadas em catálise e filtragem. Aqui, uma pasta cerâmica constituída pelo pó em conjunto com materiais ligantes e lubrificantes, são preparados em um misturador mecânico e submetidos à extrusão. Após esta etapa, seguem para o processo convencional de processamento, como secagem, evaporação do ligante e sinterização (ANEZIRIS; SCHÄRFL; ULLRICH, 2007).

Como vantagem principal, este método expõe como resultado poros definidos e unidirecionais, sendo possível variar a forma dos mesmos (dependendo da aplicação). No entanto, o uso de lubrificantes e ligantes caracteriza uma desvantagem da técnica, dado a poluição do meio ambiente. Podem ainda serem observados gradientes de densidade e orientação de partículas na estrutura final, em decorrência do atrito com a parede extrusora (MARÇAL, 2014). A Figura 3 apresenta um exemplo de estruturas obtidas pela técnica.

Figura 3 - Cerâmicas porosas: (a) extrudado, (b) alumina à 1600 °C, (c) alumina, zircônia e titânia à 1600°C.



Fonte: Adaptado de Aneziris (2007).

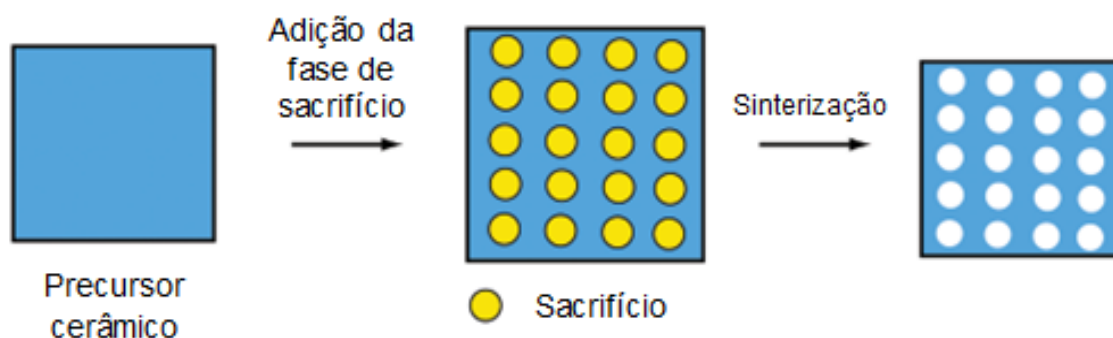
3.2.3 Técnica de fase de sacrifício

Segundo Araújo e Dutra (2002) e Marçal (2014), uma das técnicas mais antiga e ainda muito utilizada para produção de porosidade, baseia-se na incorporação de componentes orgânicos no interior dos materiais cerâmicos.

O método consiste basicamente na dispersão de uma fase de sacrifício, constituída por compostos orgânicos, no precursor cerâmico através da preparação de uma mistura bifásica. Nesta etapa, a boa homogeneização é essencial para o sucesso do processo, uma vez que irá determinar não só a distribuição dos poros, mas também sua morfologia. Em seguida, durante o processo de queima, os componentes orgânicos são eliminados deixando um conjunto de poros com tamanho relacionado ao das partículas incorporadas inicialmente. O posicionamento dos produtos orgânicos é fator principal que irá determinar a forma, distribuição e tamanho dos poros. A remoção da fase de sacrifício pode ser estabelecida por outro método de evaporação ou sublimação, resultando uma estrutura pronta para ser sinterizada. A estrutura final dos poros pode ser compreendida como uma réplica negativa da fase de sacrifício inicial (MARÇAL, 2014).

Além dos processos convencionais que utilizam do aumento da temperatura, na etapa de sinterização para remoção dos orgânicos, existem também variações da técnica que promovem a eliminação da fase de sacrifício através de solventes. Pesquisas que investigam a fabricação de vidros porosos utilizando cloreto de sódio como de fase sacrifício, realizam a lavagem das amostras com água após a etapa de sinterização (KAWAMOTO; SOLTOVSKI, 2017). A Figura 4 ilustra o mecanismo de produção de cerâmicas porosas por meio da técnica fase de sacrifício.

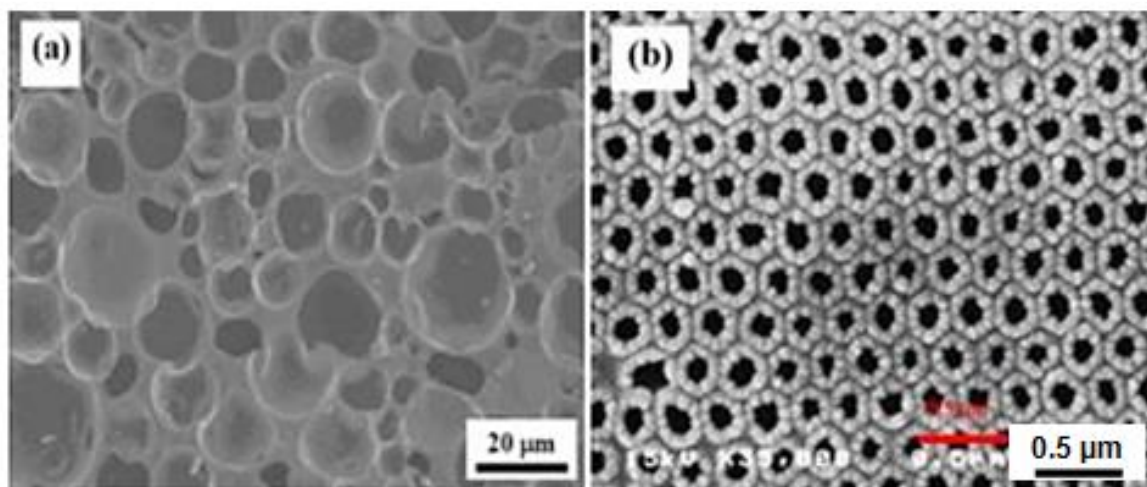
Figura 4 - Esquemática da técnica fase de sacrifício.



Fonte: Adaptado de Studart et al. (2006).

Existem duas possibilidades de preparação da mistura bifásica cerâmica: a compactação de pós e a preparação de suspensão coloidal, seguida por técnicas como colagem de barbotina, colagem em fita e colagem direta (BHARGAVA; DHARA, 2003). A possibilidade de se variar as fases de sacrifício e suas composições permite a produção de cerâmicas com inúmeras estruturas porosas. A Figura 5 indica micrografias de trabalhos onde essa técnica foi aplicada.

Figura 5 - Exemplos de estruturas obtidos pela técnica fase de sacrifício: (a) células fechadas de SiC compactado e (b) TiO₂ poroso obtido por suspensão coloidal.



Fonte: Adaptado de Kim (2004) e Sakka et al. (2005).

Apesar de ser possível alterar também a morfologia, tamanho e quantidade dos poros, o processo de queima, dependendo do material empregado, pode gerar gases prejudiciais ao ambiente. Polímeros, por exemplo, além de gerarem gases secundários, podem ainda demandar muito tempo para sua total decomposição. Neste caso, aparece então a alternativa de se utilizar água como material de sacrifício, denominando a técnica de “*Freeze Casting*” ou Modelagem por Congelamento (MARÇAL, 2014).

Romano e Pandolfelli (2006) colocam que, analisando as cerâmicas porosas obtidas até então por meio das técnicas descritas, é possível notar que o controle de porosidade e sua homogeneidade ainda são limitados. Com isso, o estabelecimento de uma alternativa que promova o controle de porosidade gerando materiais com microestrutura homogênea é um avanço significativo na produção de cerâmicas porosas.

3.2.4 Método de réplica

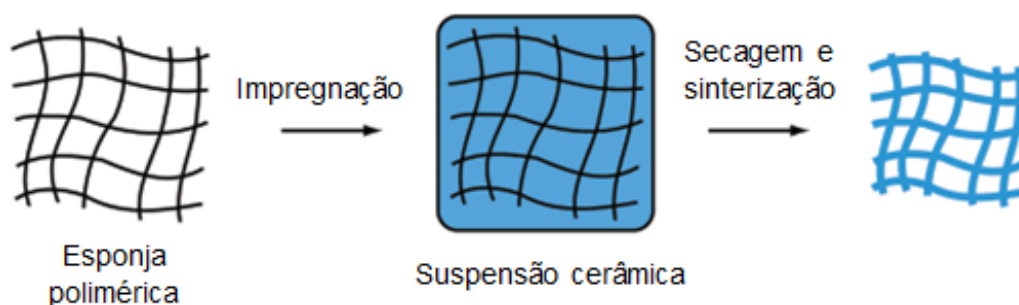
O método de réplica constitui-se de um procedimento simples, de baixo custo e amplamente utilizado na fabricação deste tipo de estrutura cerâmica (ARGÜELLO, 2009).

A obtenção de cerâmicas porosas por este método consiste basicamente na impregnação de uma suspensão cerâmica em uma matriz polimérica (esponja), e após uma etapa de secagem, a esponja é eliminada pelo processo de queima. Como resultado, tem-se um material com porosidade aberta e estrutura semelhante à do polímero utilizado (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006). Esse método é bastante utilizado na produção de cerâmicas porosas para aplicação como filtros resistentes ao calor, catalisadores, biocerâmicas, entre outros.

De acordo com Studart (2006), o método pode ser dividido em três etapas principais (Figura 6):

- a) Preparação da suspensão cerâmica
- b) Impregnação na espuma polimérica
- c) Tratamento térmico (degradação térmica da espuma polimérica e sinterização da estrutura)

Figura 6 - Esquematização da técnica de réplica.



Fonte: Adaptado de Studart (2006).

Para Rosa da Silva (2017), um parâmetro importante de controle para a obtenção de corpos porosos, por meio desta técnica, é a reologia da barbotina. A uniformidade da deposição no polímero depende de parâmetros como a viscosidade e a composição da suspensão. O estudo reológico da suspensão é realizado com o objetivo de diminuir defeitos nas peças obtidas, como trincas e vazios, configurando melhor a morfologia dos poros. Dentre os principais fatores que influenciam a maior

parte da formulação do método de réplica, citam-se: o teor de sólidos, a quantidade e tipo de ligante.

Outra etapa de grande relevância é o tratamento térmico, visto que nele ocorre a degradação e eliminação da espuma polimérica, bem como a consolidação da estrutura (sinterização). O tratamento deve ser configurado baseado na decomposição do polímero. Para cada esponja utilizada associam-se valores distintos de temperatura de degradação. Geralmente, adotam-se taxas de aquecimento lentas que possibilitem melhor controle do processo (MORAES, 2010).

Como principais vantagens desta técnica podem-se citar sua simplicidade e flexibilidade, dado que a mesma pode ser aplicada a qualquer cerâmica que possa ser colocada em solução. Além disso, são obtidos corpos com elevada porosidade, baixa densidade, alta permeabilidade e célula aberta.

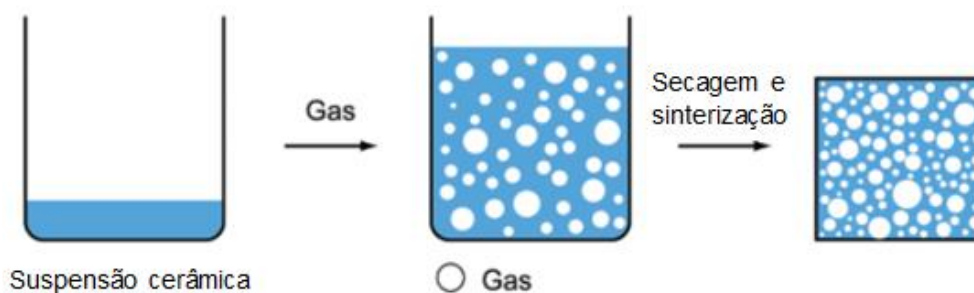
Por outro lado, alguns defeitos relacionados à queima da matriz polimérica podem surgir. Trincas e vazios aparecem devido a diferença do coeficiente de expansão entre o cerâmico e o polímero, e de uma forma geral, podem alterar significativamente as propriedades mecânicas. A resistência mecânica analisada é um valor médio para muitos os casos. Observa-se ainda a geração de gases tóxicos associados à decomposição do polímero, que podem conferir um aspecto poluidor ao método (MARÇAL, 2014).

3.2.5 Técnica de inserção gasosa

Marçal (2014) pontua que a inserção gasosa proporciona a obtenção de uma estrutura porosa, formada pela incorporação de gases em uma suspensão inicial. Com a adição do gás, são formadas espumas cerâmicas, que após o processo de sinterização adquirem resistência mecânica. A Figura 7 esquematiza resumidamente a técnica.

Studart (2006) indica que elevados valores de porosidade podem ser encontrados com a técnica de inserção gasosa (dependendo do volume de gás utilizado). A morfologia e o tamanho do poro estão relacionados, neste caso, com aspectos da suspensão como, por exemplo, a viscosidade. Além de produzir excelentes materiais porosos, a técnica de inserção gasosa é rápida e não causa danos ao ambiente. Corpos obtidos por essa técnica apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparada ao método de réplica, por exemplo.

Figura 7 - Esquemática da técnica de inserção gasosa.



Fonte: Adaptado de Studart (2006).

Studart (2006) indica que elevados valores de porosidade podem ser encontrados com a técnica de inserção gasosa (dependendo do volume de gás utilizado). A morfologia e o tamanho do poro estão relacionados, neste caso, com aspectos da suspensão como, por exemplo, a viscosidade. Além de produzir excelentes materiais porosos, a técnica de inserção gasosa é rápida e não causa danos ao ambiente. Corpos obtidos por essa técnica apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparada ao método de réplica, por exemplo.

Essa técnica possibilita duas formas de obtenção de corpos porosos. A primeira delas utiliza surfactantes, como moléculas anfifílicas de longa cadeia, e biomoléculas, como lipídeos e proteínas. As moléculas anfifílicas adsorvem na superfície das bolhas formadas, reduzindo a energia da interface gás/meio, evitando o coalescimento. Por outro lado, devido à baixa energia de adsorção, essas moléculas de cadeia longa não conseguem estabilizar a suspensão por muito tempo. Moléculas anfifílicas estabilizam por minutos, já as biomoléculas permitem estabilizar a suspensão por horas (MARÇAL, 2014).

A outra forma de estabilizar a suspensão baseia-se na funcionalização das partículas cerâmicas que modificam a estrutura dessas partículas. Aqui, a molhabilidade das partículas e a adsorção de moléculas anfifílicas de cadeia mais curta são distintas, de modo que a suspensão fique estável por vários dias (MARÇAL, 2014).

Nos trabalhos de Peng et al. (2000), foram avaliadas as microestruturas de corpos cerâmicos confeccionados pelo método da incorporação de espuma. A avaliação da porosidade, da razão entre o diâmetro das aberturas e o diâmetro da célula em função da porosidade, revelou a uniformidade da estrutura preparada. Foi

observado também o aumento da resistência à compressão das amostras ao passo que se estabeleceu a diminuição do grau de expansão do gás.

De acordo com Ortega et al. (2003), há um método que pode ser encarado com uma variação da técnica de inserção gasosa. Neste caso, a espuma obtida é rapidamente gelificada, através de uma polimerização de monômeros previamente adicionados. Porém, ambas as técnicas expõem elevado custo devido à utilização de sistemas gasosos e de polimerização, além da necessidade de equipamentos específicos.

Além de resultarem em peças com melhores propriedades mecânicas em relação aquelas obtidas por outros métodos, os corpos cerâmicos finais também são caracterizados por elevada porosidade e permeabilidade. No entanto, o procedimento apresenta como desvantagem a obtenção de estruturas com poros inicialmente fechados (GALDINO, 2003).

3.3 Propriedades físicas de amostras cerâmicas

Durante o processamento de materiais cerâmicos, em etapa anterior à queima, é possível avaliar a densidade a verde (D_v) das peças produzidas. A relação entre massa e volume, para o material conformado é estabelecida pela Equação 1:

$$D_v (g/cm^3) = \frac{m}{V} \quad (1)$$

m e V correspondem a massa e ao volume do material processado, respectivamente.

Com a inclusão de um material sacrifício, para alcance de porosidade, a Equação (1) torna-se inadequada, dado que o conjunto se trata agora de uma combinação de dois materiais. Desta forma, a densidade a verde teórica, para processamentos com materiais precursores de porosidade, pode ser calculada aproximadamente com base na regra das misturas (Equação 2) (SALLES, 2008; CABRAL, 2012; MEDEIROS, 2016)

$$D_v (g/cm^3) = \frac{1}{\frac{x_a}{\rho_a} + \frac{x_b}{\rho_b}} \quad (2)$$

que X_a e X_b correspondem às frações mássicas dos componentes na mistura; ρ_a e ρ_b associam-se as densidades teóricas dos materiais avaliados.

Após o tratamento térmico, é possível determinar propriedades físicas como porosidade, massa específica aparente e absorção de água, através de relações de massa. Sendo assim, as peças devem ser novamente pesadas e posteriormente, colocadas em água por 24 horas. Medidas de massa imersa e úmida são realizadas em sequência. Enfim, determina-se a porosidade aparente (PA), a absorção de água (AA) e a massa específica aparente (MEA) de cada amostra (ABNT NBR 9778/1987), conforme Araujo e Dutra (2002), pelas Equações (3), (4) e (5).

$$PA (\%) = \frac{P_{sat} - P_s}{P_{sat} - P_i} * 100 \quad (3)$$

$$AA (\%) = \frac{P_{sat} - P_s}{P_{sat}} * 100 \quad (4)$$

$$MEA (g/cm^3) = \frac{P_{sat}}{P_{sat} - P_i} * \rho_{H_2O} \quad (5).$$

Em que P_s é a massa seca das amostras sinterizadas, antes de serem colocadas em água; P_i é a massa imersa; P_{sat} é a massa úmida e ρ_{H_2O} a densidade da água.

Nos casos onde uma grandeza é determinada pela medição direta de outras grandezas, o erro associado à grandeza de saída também deve ser estimado baseando-se nos erros provenientes das grandezas das quais ela depende. Os experimentos, em sua maioria, possibilitam a determinação de uma dada grandeza R por um número n de grandezas primárias $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$. A Equação (6) indica como deve ser feito o cálculo da incerteza da grandeza de saída, também chamada de incerteza padrão combinada. Essa expressão é utilizada quando as grandezas primárias são medidas diversas vezes, gerando valores médios (\bar{a}_n) e desvios padrões (σ_{a_n}) (VUOLO, 1996; ANDRELLO; TOGINHO FILHO, 2009)

$$\sigma_R = \sqrt{\left(\frac{\partial R}{\partial a_1}\right)^2 (\sigma_{a_1})^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial a_2}\right)^2 (\sigma_{a_2})^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial a_n}\right)^2 (\sigma_{a_n})^2} \quad (6).$$

3.4 Reologia

Conforme apontado por Argüello (2009), mediante o desenvolvimento da indústria petroquímica no século anterior, verificou-se uma gama de materiais com comportamento particular, quando submetidos a algum tipo de escoamento. Em razão das pesquisas desenvolvidas para estes materiais em 1920, o professor e pesquisador Eugene Bingham, da Universidade de Lehigh usou o termo “Reologia”.

Com origem grega, a palavra faz referência ao estudo do escoamento bem como da deformação observada nos materiais (MACOSKO, 1994). Desta forma, os estudos reológicos geralmente relacionam taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento.

As suspensões cerâmicas constituem-se basicamente de um sistema com um ou mais componentes, com elevada complexidade, e que na maioria das situações não possuem todas as características bem conhecidas. Sendo assim, estabelecer o estudo reológico é parte essencial nas pesquisas que desenvolvem suspensões cerâmicas, visto que promovem o controle do comportamento e da consistência das barbotinas preparadas em diferentes processos de conformação (ARGÜELLO, 2009).

3.4.1 Viscosidade

Schramm (2006) define viscosidade como a propriedade que caracteriza a facilidade com que um fluido tem de escoar quando submetido à forças de cisalhamento. Dessa forma, em situações onde se observa baixa incidência de efeitos viscosos, têm-se um escoamento de maior velocidade pelos fluidos. Por outro lado, em altas viscosidades, observam-se fluidos espessos que escoam com menor velocidade.

Para Argüello (2009) a viscosidade pode ser alterada mediante a adoção de diferentes condições de cisalhamento. Com isso, tem-se um comportamento distinto para vários fluídos em razão da mudança de condições, possibilitando classificá-los.

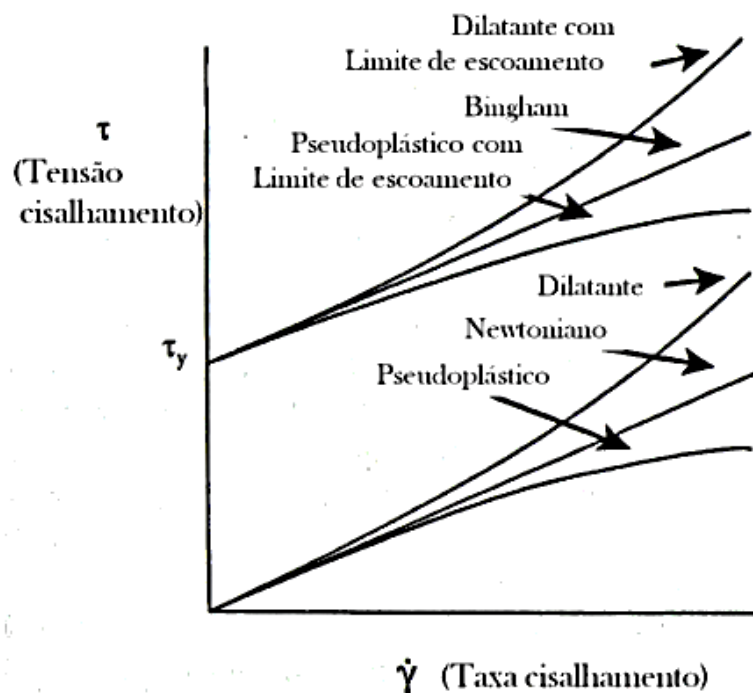
A água é um tipo de fluido que não apresenta variação em sua viscosidade mediante mudanças nas condições de cisalhamento. Assim como a água, todos os fluidos que não apresentam variação em sua viscosidade, exibindo comportamento constante mediante a alternância dos efeitos viscosos, são classificados como

newtonianos (ARGÜELLO, 2009). Neste caso, a relação entre taxa e tensão de cisalhamento é linear.

Já os fluidos que não exibem viscosidade constante quando as tensões de cisalhamento são variadas, distanciando da linearidade, são conhecidos como fluidos não newtonianos. Diversos fluidos imiscíveis ou misturas com múltiplas fases apresentam esse tipo de comportamento. As misturas cerâmicas, constituídas basicamente pelo pó, solvente e aditivos, são exemplos deste tipo de mistura (SCHRAMM, 2006; BRUNETTI, 2008).

A classificação pode ainda ser realizada considerando a dependência com o tempo. Fluidos com diminuição da viscosidade, sem dependência temporal, são chamados de pseudoplásticos. Já aqueles, onde é observado o aumento da viscosidade, mediante uma tensão de cisalhamento independente do tempo, são caracterizados como dilatantes (DINGER, 2002; SCHRAMM, 2006). A Figura 8 ilustra diferentes comportamentos reológicos que são independentes do tempo.

Figura 8 - Perfis de reologias independentes do tempo.



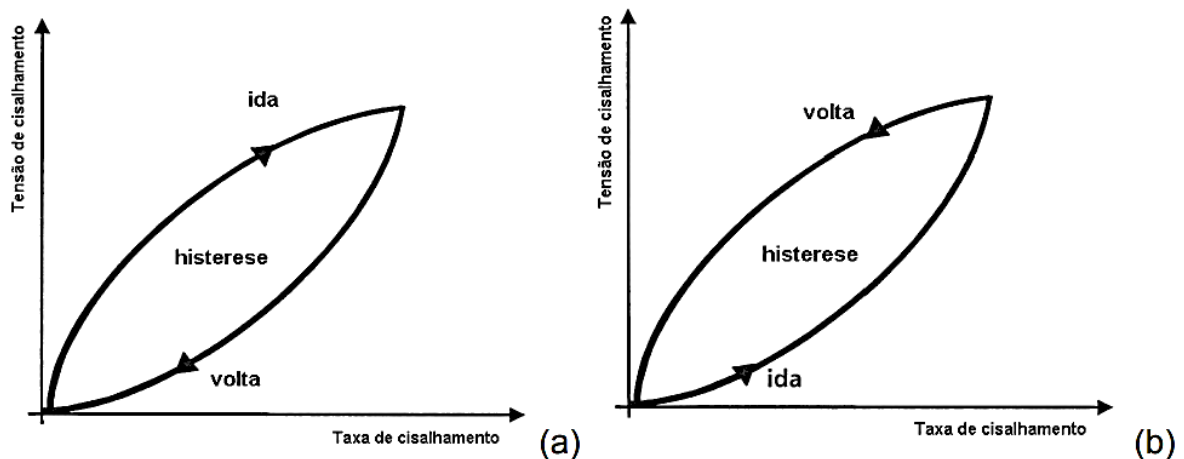
Fonte: Adaptado de Dinger (2002).

Por outro lado, quando existe a consideração temporal, os fluidos não newtonianos podem ser divididos em tixotrópicos e reopéxicos. A tixotropia é característica quando se observa uma diminuição da viscosidade, mediante a

aplicação de uma tensão de cisalhamento constante. Já a reopexia, por sua vez, é o fenômeno onde a viscosidade aumenta com a aplicação de uma tensão constante. Curvas de fluidos tixotrópicos apresentam diferença para taxa crescente e decrescente, sendo este comportamento conhecido como histerese (SCHRAMM, 2006; MATHIAS et al., 2013). A Figura 9 ilustra a dependência com o tempo.

Desta maneira, estabelecer um estudo reológico das suspensões elaboradas para conformação das peças torna-se uma etapa de extrema importância que indica influência direta nos resultados obtidos. O conhecimento das propriedades reológicas estabelece melhores condições experimentais, bem como afeta diretamente as propriedades finais verificadas nas peças obtidas.

Figura 9 - Comportamento dependente do tempo: (a) tixotropia e (b) reopexia.



Fonte: Adaptado de Gomes (2004).

3.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A preocupação com poluentes provenientes de atividades humanas e industriais tem se revelado crescente ao passo que se verificam os impactos ambientais causados pelo acúmulo destes resíduos (GIRALDI et al., 2016). Perdas da qualidade ambiental, redução da biodiversidade e danos à saúde humana são exemplos das principais consequências da deposição cumulativa de poluentes.

Como colocado por Storion (2018), os tratamentos de água convencionais, baseados na biologia e na físico-química, não possibilitam a remoção de todos os contaminantes verificados. Neste cenário, a necessidade de se utilizar métodos mais eficientes impulsionou o desenvolvimento de tratamentos alternativos, como os

Processos Oxidativos Avançados (POAs), em alternativa para promover mineralização de compostos orgânicos (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009).

Mesmo que o uso de espécies oxidantes já seja empregado há bastante tempo, Araujo et al. (2016) coloca que a terminologia de processos oxidativos avançados está associada à geração de espécies reativas que atuam na mineralização de compostos orgânicos. Trabalhos que envolvem processos fotocatalíticos apresentaram aumento significativo após a pesquisa pioneira realizada por Fujishima e Honda (1972), onde foi avaliada a decomposição da água na presença de TiO_2 e luz ultravioleta (UV) (NAKAMURA, 2012). Como vantagens destes processos citam-se a baixa seletividade e a rápida velocidade de degradação (ANTONOPOULOU et al., 2014; STORION, 2018).

Um dos principais responsáveis pela eficácia do processo é o radical hidroxila (HO^\bullet) que apresenta alto potencial de oxidação. O radical pode interagir com a matéria orgânica de diversas formas, como abstração do átomo de oxigênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica. Tudo isso, desencadeia reações sucessivas de degradação que possivelmente resultam em espécies de baixa toxicidade (STORION, 2018).

Dependendo do mecanismo utilizado para estabelecer a degradação, estes processos podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos. Quando homogêneos, a descontaminação pode se dar por fotólise, onde a luz é capaz de degradar diretamente o composto orgânico. Já nos sistemas heterogêneos, são empregados catalisadores sólidos, que sem a presença de luz e combinados com a utilização do ozônio, podem propiciar a mineralização direta pela ação do O_3 , ou gerar radicais oxidantes (FOX; DULAY, 1993; NAKAMURA, 2012). Quando há a presença de radiação, ocorre a ativação do semicondutor gerando espécies que irão agir juntamente na mineralização do poluente. O processo recebe o nome de fotocatalise.

3.5.1 Fotocatálise Heterogênea

Um conjunto de reações pode representar os eventos observados na fotocatalise heterogênea, onde todas ocorrerão se a energia dos fótons incididos for suficiente para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução, no material semicondutor (DIAS, 2015; STORION, 2018). Ao

apresentarem a banda de condução vazia, os semicondutores possibilitam a transição eletrônica entre as bandas em função de absorção energética. A transição ocorre quando os semicondutores recebem energia maior, ou igual ao seu *band gap* ($h\nu \geq E_g$). Luz UV é amplamente utilizada para fornecer energia necessária para ativação do processo em uma série de materiais aplicados a fotocatalise (DIAS, 2015; STORION, 2018).

Segundo Nakamura (2012), são gerados pares elétrons-lacunas, os quais possibilitam a ocorrência das reações, como mostra a Eq. 7:



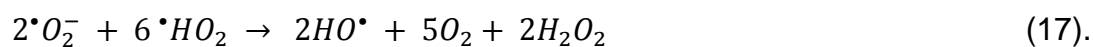
Com a formação do par elétron (e^-) - lacuna (h^+), a tendência é que ocorra a migração das espécies geradas pelo semicondutor até a superfície. No entanto, pode ser que ocorra a recombinação. Este processo ocorre com a dissipação da energia absorvida na forma de calor (Eq. 8) (POZZO et al., 1999; AHN et al., 2003)



A presença de água na superfície é extremamente importante para o fornecimento de grupos hidroxila que irão iniciar as reações (Eq. 9). Os buracos formados, quando direcionados para a superfície do semicondutor, podem estabelecer a oxidação da água adsorvida, gerando radicais hidroxila (Eq. 10) ou então oxidar diretamente espécies orgânicas (Eq. 11). Além disso, podem reagir com a hidroxila (Eq. 12) (NAKAMURA, 2012; DIAS, 2015)



Os elétrons promovidos para a banda de condução (e^-) podem oxidar diretamente os componentes orgânicos ou, interagir com espécies oxidantes, como o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador (STORION, 2018). Neste caso (Eq. 13), observa-se a formação do radical superóxido que participa da redução de poluentes. A interação dos elétrons com o oxigênio acarreta a formação de peróxido de hidrogênio (Eq. 14 a 17) e ainda reduz a recombinação de pares elétron-buraco (Eq. 8)



Com a geração do H_2O_2 aumenta-se a possibilidade de geração de mais hidroxilas, através da recepção de elétrons (Eq. 18 e 19). Porém, concentrações elevadas de peróxido podem ocasionar concorrência com as espécies orgânicas, reduzindo a taxa de degradação (Eq. 20) (GAYA 2014; STORION, 2018)

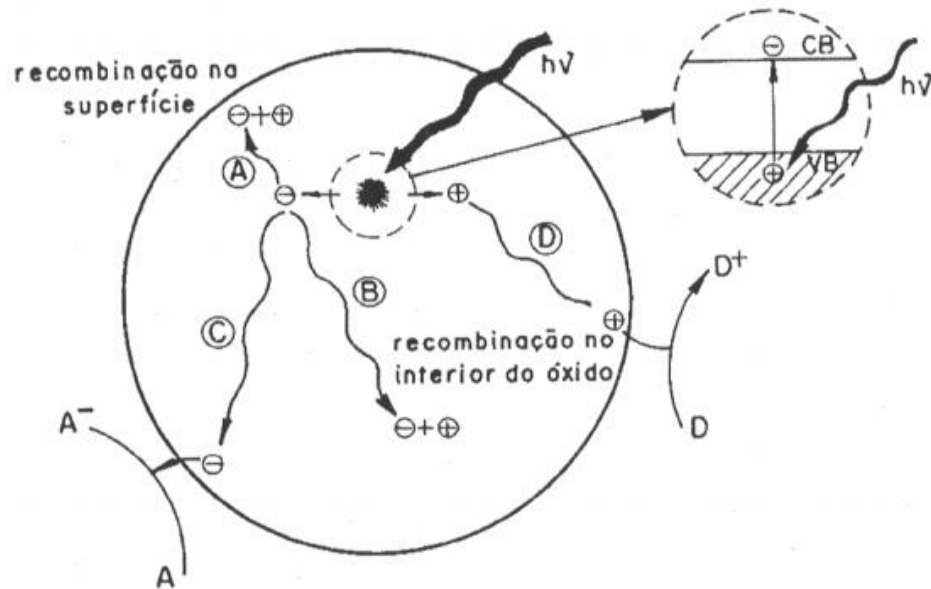


Todas as espécies reativas geradas interagem com os compostos orgânicos do meio, promovendo a mineralização. As reações citadas são estabelecidas quando os portadores de carga atingem a superfície do catalisador a fim de serem transferidos para os componentes adsorvidos (NAKAMURA, 2012). A Figura 10

demonstra os mecanismos apresentados que ocorrem paralelamente na superfície do material semiconductor.

Na Figura 10 são identificados os caminhos percorridos pelas espécies geradas no processo de fotoativação. A linha C é referente ao caminho percorrido pelo elétron até a superfície, onde se encontram os receptores. De forma semelhante, o traçado D representa o caminho percorrido pelo buraco. Porém, estes mecanismos concorrem com os processos de recombinação representados pela linha B, quando no interior do material ou, pela linha A, quando na superfície (LINSERBIGLER; LU; YATES, 1995; STORION, 2018).

Figura 10 - Mecanismos da fotocatalise.



Fonte: Adaptado de Linsebigler, Lu e Yates (1995).

Características do catalisador afetam diretamente a velocidade de degradação. Na maioria dos casos, o que governa o processo é o potencial de redução das espécies envolvidas. Além disso, fatores como temperatura, pH, massa utilizada, radiação incidente e concentração do poluente, também afetam a cinética de mineralização (STORION, 2018). De um modo geral, a degradação aumenta proporcionalmente a massa de semiconductor utilizada até determinado limite, onde os sítios ativos estejam disponíveis. A própria blindagem pelo excesso de material pode dificultar a exposição à radiação incidente. Por outro lado, quando se avalia a radiação incidente, existe um extremo máximo, acima do qual a taxa de

recombinação dos pares elétrons-buracos é bastante elevada, afetando a eficiência do processo.

Para o caso da temperatura, não é justificável a ativação térmica para que o processo se estabeleça. No entanto, em temperaturas elevadas, verificam-se processos de dessorção que ocasionam a redução da taxa de fotomineralização. Alterações de pH influenciam na interação entre a superfície do semicondutor e os compostos presentes. De um modo geral, as maiores descontaminações se processam próximas ao ponto isoelétrico do fotocatalisador (FOX; DULAY, 1993; AHMED et al., 2011; STORION, 2018).

Devido à sua energia de band-gap ser da ordem de 3,37 eV, o ZnO vem sendo utilizado em processos fotocatalíticos, resultando em maiores atividades de fotodegradação, como avaliado por Dias (2015). Características desejadas como estabilidade física e química, alta capacidade oxidativa e baixa toxicidade, favorecem a aplicação deste semicondutor nos processos em questão. Além disso, o óxido de zinco oferece vantagens econômicas e melhor desempenho frente ao TiO₂, que também é amplamente avaliado nos processos de oxidação avançada (BÜRGER, 2011). Desta forma, tais fatores justificam o interesse em se utilizar o material, conformado, para os processos de descontaminação de águas baseados na fotoativação (MARANA, 2010).

3.6 Rodamina B

Com base nos dados emitidos pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção, o setor fechou o ano de 2017 com crescimento de aproximadamente 5,6% em relação ao ano anterior. Estima-se que a fabricação de tecidos teve um aumento de 4,2%, com 1,77 milhão de peças produzidas (ABIT, 2017). Com um volume utilizado de 21 a 377 m³ de água por tonelada de produto, é evidente que, simultaneamente ao crescimento acelerado das atividades industriais, tem-se a geração de grandes volumes de efluentes (SHASHANK et al., 2011; PIZATO et al., 2017).

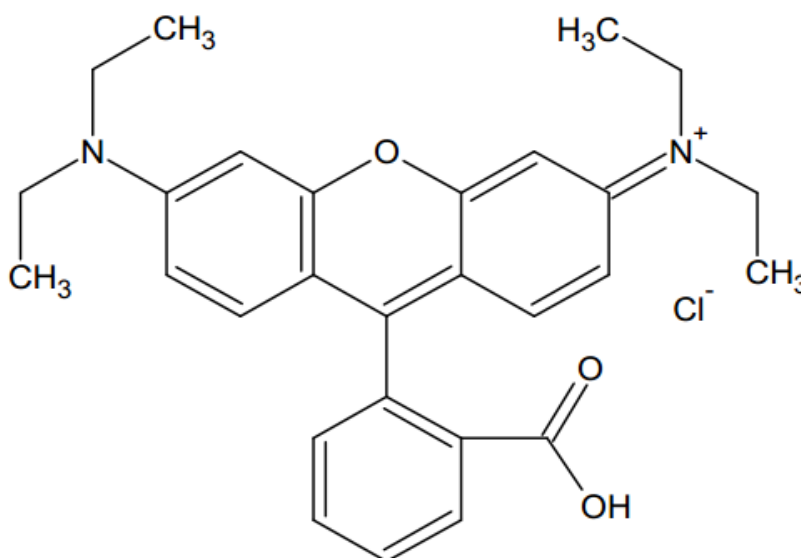
Os efluentes têxteis são caracterizados pelo elevado teor de componentes complexos, tais como corantes sintéticos, dispersantes, sais, detergentes, entre outros compostos. Tais substâncias, além de contribuírem substancialmente para a poluição de ecossistemas hídricos devido à dificuldade de penetração dos raios

solares, desequilibrando o sistema de fotossíntese, apresentam também baixa biodegradabilidade e podem ser carcinogênicos (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015; CHICATTO et al., 2018).

Azul de metileno, Alaranjado de metila e Rodamina B são exemplos de corantes amplamente utilizados no segmento têxtil, alimentício, na fabricação de papel e na indústria cosmética. Por apresentarem baixa taxa de degradabilidade e elevada toxicidade, são considerados corantes nocivos do ponto de vista ambiental. Estas moléculas são constituídas por estrutura designadas de auxocromos e cromóforos, onde os auxocromos possuem doadores ou receptores de elétrons que desempenham a função de fixação da cor no substrato. Os cromóforos por sua vez são responsáveis pela coloração e, na maioria dos casos, possuem anéis aromáticos e ligações duplas conjugadas (SECCO, 2015; STORION, 2018).

O composto Rodamina B é amplamente empregado nas indústrias de tingimentos de papel, madeira e derivados da celulose. Com potencial carcinogênico e mutagênico para os seres vivos, o corante possui fórmula química $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, com uma estrutura molecular composta por dois anéis aromáticos, responsáveis pela coloração violeta quando em solução, um grupo sal de amônio e as funções orgânicas amina, alceno, éter e ácido carboxílico, como pode ser visualizado na Figura 11 (KATAOKA, 2011; MACHADO, 2014; MALUF, 2016; FERREIRA et al., 2017).

Figura 11 - Fórmula estrutural da Rodamina B.



Fonte: Adaptado de Almeida e Silva et al. (2017).

Utilizando a espectroscopia de absorção atômica, verifica-se que o comprimento de onda de maior absorção para o corante, corresponde a aproximadamente 554 nm. Ao passo que se processa a fotocatalise, é observada a diminuição do pico referente a este comprimento de onda em decorrência da formação de intermediários com menor toxicidade (HE et al., 2009; STORION, 2018). Hou et al. (2011), ao investigar a oxidação da Rodamina B, reportou a formação de ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético como produtos reacionais. O mecanismo consiste basicamente na eliminação da estrutura conjugada, abertura dos anéis e, finalmente, na mineralização (HE et al., 2009; STORION, 2018).

4 METODOLOGIA

Tendo em vista o objetivo geral de produzir e caracterizar peças porosas de óxido de zinco, este capítulo apresenta inicialmente as condições avaliadas de processamento cerâmico e, posteriormente, os métodos empregados para caracterização das amostras produzidas e dos materiais precursores utilizados¹. Para cada técnica de conformação, são apresentadas as atividades envolvendo a preparação dos constituintes, conformação e tratamento térmico.

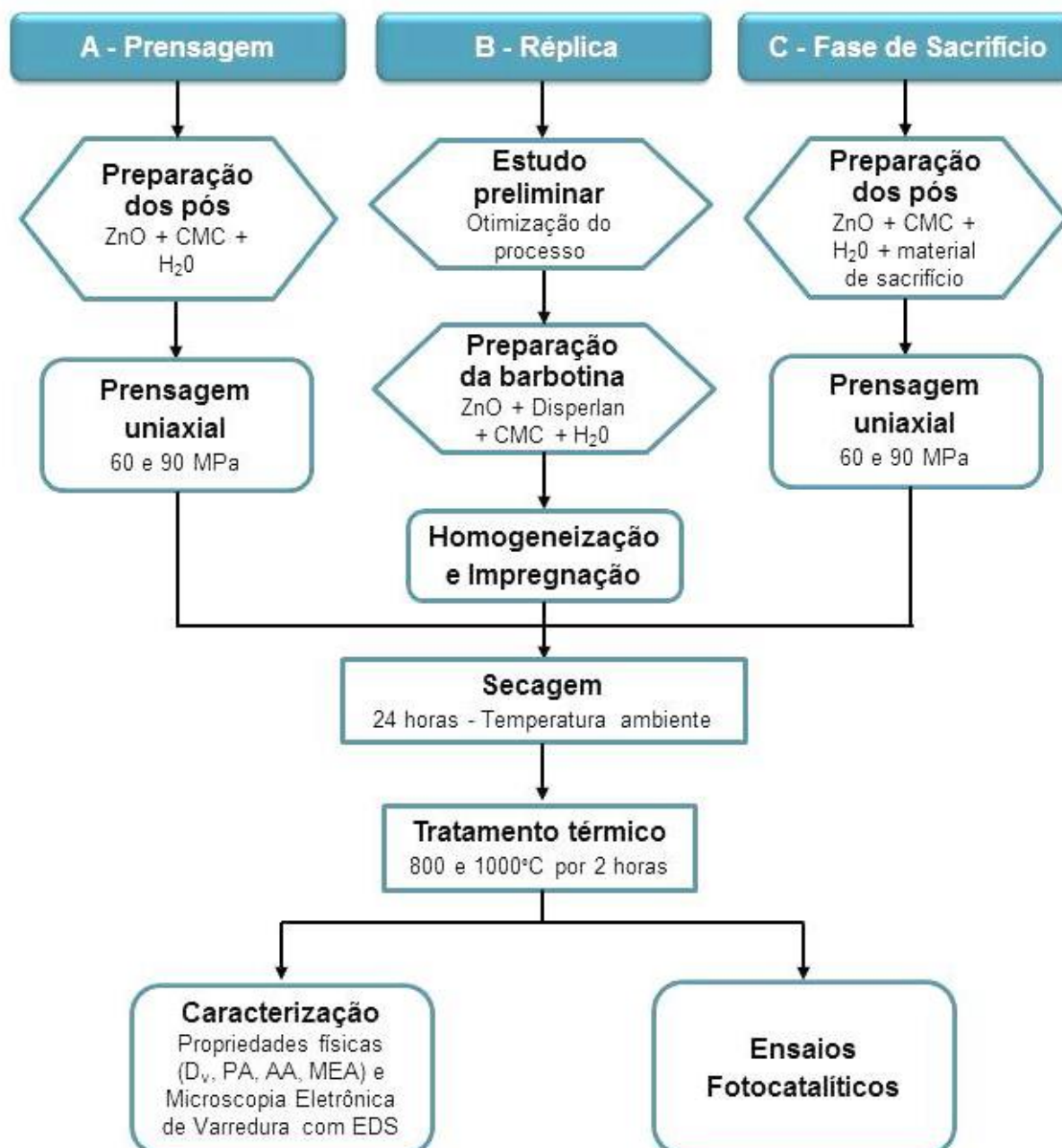
Nesse trabalho, foram investigadas três técnicas distintas para obtenção de peças porosas de ZnO, a saber: prensagem, réplica e fase de sacrifício, as quais receberam, respectivamente, as identificações Processamento A, B e C. A Figura 12 apresenta o fluxograma que relaciona as etapas desenvolvidas na metodologia.

As matérias primas aqui utilizadas foram: Óxido de Zinco (ZnO, 99% de pureza, MW: 81,38 g/mol, Synth PA); Carboximetilcelulose (CMC), como ligante; poliacrilato de amônio (Disperlan LA, Lambra S/A), como defloculante; espumas de poliuretano (esponja tipo crespa Santa Maria), como agente formador de poros; e Rodamina-B (RhB - Synth), para os testes de fotodegradação.

Para cada condição e técnica de conformação avaliada, produziram-se três amostras, objetivando obter uma média de valores para as propriedades e parâmetros avaliados.

¹ Algumas caracterizações (citadas no decorrer do texto) do ZnO na forma de pó já haviam sido realizadas em trabalhos anteriores por Dias (2015) e Storion (2018). As matérias primas utilizadas são as mesmas adotadas nos métodos de processamento desta pesquisa.

Figura 12 - Fluxograma de etapas da metodologia utilizada.



Fonte: Do autor.

4.1 Processamento A - Prensagem

O primeiro processo de conformação cerâmica foi a prensagem uniaxial onde, depois de depositados em um molde rígido, os pós preparados foram submetidos à aplicação de uma carga (60 e 90 MPa), favorecendo sua compactação.

Antes de ser colocado no molde escolhido, o óxido de zinco puro foi preparado com aditivos responsáveis por garantir melhores condições de

compactação durante a prensagem. Foi utilizado o ligante orgânico Carboximetilcelulose (CMC) na proporção de 5%. E, da mesma forma, como a umidade pode atuar como plastificante secundário auxiliando no processo de conformação, utilizou-se 10% em massa de água no processo (ALBERO, 2000).

Os componentes foram pesados, separadamente, em balança analítica, objetivando preparar peças com massa final de 3 gramas. Posteriormente, os pós foram homogeneizados com auxílio de uma malha com abertura de 1,40 mm (o pó foi passado três vezes pela malha), colocados em sacos plásticos fechados e deixados em repouso por 24 horas para melhor homogeneização.

Fazendo-se uso de uma prensa uniaxial hidráulica Marcon, modelo MPH-10 e um molde cilíndrico de aço tratado, com $60,05 \pm 0,01$ mm (diâmetro externo) e $20,04 \pm 0,01$ mm (diâmetro interno), foi realizada a prensagem uniaxial de dois conjuntos distintos. Para o primeiro grupo, foi aplicada uma carga de 60 MPa; para o segundo, uma carga de 90 MPa. Nove amostras foram produzidas para cada grupo.

As amostras prensadas foram deixadas em temperatura ambiente durante 24 horas. A densidade a verde foi determinada pela relação entre massa e dimensões físicas registradas com auxílio de uma balança analítica e um paquímetro, respectivamente. A seguir, as amostras foram queimadas (800 e 1000°C), determinando-se a Massa específica aparente (MEA), a absorção de água (AA) e a porosidade aparente (PA) das peças acabadas.

4.2 Processamento B - Réplica

A obtenção das peças por este método baseou-se na investigação inicial da melhor composição para a suspensão cerâmica (barbotina). Sendo assim, foram preparadas diferentes barbotinas, variando o teor de sólidos e espessante (CMC), onde se avaliou a qualidade da impregnação na espuma e a integridade da amostra após o tratamento térmico, com a saída da espuma. O defloculante foi usado no valor de 1% em massa de suspensão.

Através de uma balança analítica realizou-se a pesagem dos constituintes da barbotina em variadas composições. Posteriormente, misturados com água, os reagentes foram homogeneizados em um frasco de teflon em um moinho vibratório (Mixer/Mill Spex Sample Prep). Foi utilizada a proporção mássica bola:material de 5:1. A barbotina permaneceu no equipamento durante 15 minutos para

homogeneização da mistura. Tais procedimentos foram padronizados pelo grupo de pesquisa após diversos trabalhos e resultados obtidos.

Com a barbotina preparada, iniciou-se a impregnação nas espumas. Foram utilizadas pastilhas de poliuretano com porosidade aberta (Santa Maria Ltda.) cortadas no formato cilíndrico (20 mm de diâmetro e 5 mm espessura, aproximadamente). Manualmente, as amostras foram comprimidas para eliminação parcial de ar, e imersas na suspensão preparada. O processo foi executado três vezes para cada espuma cortada, a fim de garantir que todas as paredes da esponja ficassem completamente recobertas com a barbotina. Após a remoção do excesso superficial, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 horas e levadas ao processo de queima.

Dentre as suspensões consideradas, foi avaliado o comportamento reológico daquela cuja composição acarretou em um melhor preenchimento do polímero na etapa de impregnação.

4.3 Processamento C - Fase de Sacrifício

As etapas integrantes do último processamento foram muito semelhantes à conformação por prensagem. No entanto, no momento da preparação dos pós de ZnO, incluíram-se outros materiais na mistura; materiais esses de origem orgânica que foram eliminados durante o tratamento térmico. Chamada fase de sacrifício, o material incorporado foi responsável por atribuir porosidade às peças produzidas.

Foi processada a mesma quantidade de amostras em iguais composições; no entanto, com a adição do material de sacrifício. Diversas composições para variados materiais foram testadas, buscando garantir as melhores condições de porosidade e resistência mecânica. Os materiais avaliados, como podem ser visualizados na Figura 13, foram: (a) sementes de mostarda e (b) chia, (c) açúcar cristal, (d) politereftalato de etileno (PET), (e) polipropileno (PP), (f) serragem de eucalipto, (g) bagaço e (h) palha de cana.

As amostras foram submetidas às mesmas condições de secagem e tratamento térmico indicadas nos processamentos anteriores. Após avaliar as composições que possibilitaram a obtenção de peças com integridade física após a sinterização, o método foi reaplicado e o material de sacrifício, caracterizado. Garantiu-se assim, a reprodutibilidade da melhor condição encontrada.

Figura 13 - Materiais avaliados como fase de sacrifício no Processamento C.



Fonte: Do autor.

4.4 Tratamento térmico

A etapa de queima foi realizada em um forno tipo mufla (EDG 3000 - 10P), com taxa de aquecimento de 1°C/minuto, buscando garantir a eliminação dos orgânicos lentamente, não comprometendo a integridade das peças. Foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas de 800 e 1000°C com tempo de permanência de duas horas. Ao atingir o final do processo, as amostras foram deixadas resfriando no próprio forno, na taxa de 1°C/minuto até a temperatura ambiente. A taxa de resfriamento foi controlada objetivando reduzir o surgimento de defeitos, decorrentes da retração dos corpos cerâmicos.

O primeiro tratamento foi realizado para as peças conformadas pelo processamento A, onde a temperatura de queima a 900°C por duas horas também foi avaliada. Com a determinação da porosidade, verificou-se que o valor intermediário de temperatura não produziu mudanças significativas na propriedade em questão. Sendo assim, apenas os valores de 800 e 1000°C foram investigados para os processamentos B e C.

4.5 Caracterização das peças

As propriedades físicas das peças produzidas foram determinadas pela metodologia verificada na literatura, apresentada na Seção 3.6 desta dissertação. A Equação 6 foi útil para estimar os erros associados às propriedades indicadas pelas Equações 1 a 5, que têm seus valores encontrados pela medição experimental de grandezas primárias.

Análises microestruturais foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se o Microscópio Eletrônico de Varredura Compacto JEOL JSM-6010LA do DPM/IGCE/Universidade Estadual Paulista, Rio Claro/SP. Através de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) avaliou-se os elementos presentes nas amostras após o tratamento térmico de 800°C para réplica, e 1000°C para fase de sacrifício.

4.6 Caracterização dos precursores

Paralelamente às demais caracterizações, análises de DSC e TG foram utilizadas para avaliar eventos físico-químicos endo/exotérmicos e de alterações de massa dos agentes formadores de poros em função do aumento de temperatura. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, no campus de Poços de Caldas/MG. Em ambas as técnicas, se utilizou o equipamento *Netzsch Júpiter STA 449F3* com 10 mg do material em cadinhos de liga platina-ródio, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10K/min e faixa de temperatura de 25 a 800°C. A análise foi efetuada somente para o material que possibilitou a obtenção de peças com integridade após os tratamentos térmicos (800 e 1000°C)².

Foram realizados ainda ensaios para análise de pseudoplasticidade e tixotropia das barbotinas preparadas. As análises foram estabelecidas por meio de um reômetro (Anton Paar MCR 72), considerando as melhores condições de viscosidade que originaram peças com boa conformação, após sinterização.

² Como citado previamente, análises de DSC/TG, difratometria de raios X, FTIR e B.E.T já haviam sido realizadas por Dias (2015) e Storion (2018), para caracterização do óxido de zinco.

4.7 Ensaios fotocatalíticos

As propriedades fotocatalíticas foram determinadas a partir de variações de concentração de uma solução de Rodamina B em ensaios de fotocatalise. Estes testes foram realizados em um reator fotoquímico no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, *campus* de Poços de Caldas. O reator, operando com radiação UV-C, é constituído de madeira, quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips Ultravioleta G15T8 15 W) e um sistema de refrigeração com água circulante em serpentina de cobre. A água foi bombeada por um banho termostático (Solab SL152/18) com temperatura controlada em 10°C. O reator apresenta ainda, um ventilador lateral direito com 1,4 W. O controle de temperatura se fez necessário para evitar a degradação térmica. O equipamento pode ser mais bem avaliado através de suas imagens no Apêndice A.

Anterior ao início do processo de fotodegradação, usando béqueres, cada amostra permaneceu imersa em 15 mL de solução de Rodamina com concentração de 5 mg.L⁻¹ por 1 hora. Também foi preparado um sistema sem a presença do material semiconductor para fins de comparação (Branco). Todos os testes foram realizados em triplicata, onde cada sistema permaneceu exposto à radiação UV-C no interior do reator durante duas horas, com interrupções regulares a cada 15 minutos para análise química.

Espectrometria de Absorção no UV-Vis foi empregada para analisar a degradação do corante. Todas as leituras de absorbância foram efetuadas utilizando um espectrofotômetro (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) e uma cubeta de vidro. A varredura foi realizada nos comprimentos de onda de 400 a 800 nm, verificando a absorbância espectral referente ao comprimento de onda com maior absorção (554 nm). Dias (2015) apresenta maiores detalhes de tal procedimento, principalmente em relação à determinação da concentração da solução de RhB.

Além dos ensaios individuais, foi realizado também o estudo do reaproveitamento das peças. Sendo assim, foram selecionados os melhores resultados, identificados em cada processamento, e estabelecidos 5 ciclos de fotodegradação. As análises foram feitas em duplicata. Os ciclos foram estabelecidos de maneira análoga aos ensaios fotocatalíticos, de modo que ao final de cada ciclo, as amostras foram pesadas, secas em temperatura ambiente por 24 horas e, novamente, submetidas ao processo de fotocatalise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processamento A - Prensagem

Após a preparação e prensagem dos pós, obtiveram-se as medidas das peças que possibilitaram o cálculo da densidade a verde através da Equação (1), com erro estimado pela Equação (6). Os resultados, com os respectivos desvios, estão organizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Densidade a verde das amostras preparadas por prensagem uniaxial

Carga aplicada (MPa)	D_v (g.cm ⁻³)
60	2,95 ± 0,07
90	3,03 ± 0,04

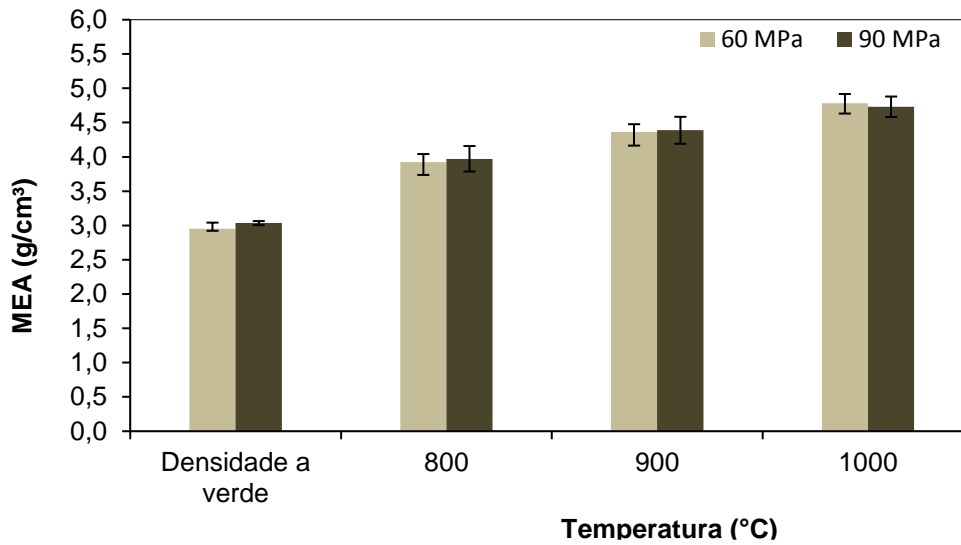
Fonte: Do autor.

Como indicado pela literatura, a densidade teórica do material avaliado é de 5,6 g.cm⁻³ (ÖZGÜR et al., 2005). Em vista disso, através do processamento estabelecido, foi possível garantir uma densificação de 52,6 % e 53,7%, respectivamente, comparando com os valores da referência consultada. Como pode ser analisado pela Tabela 1, o aumento de carga adotado não produziu variações consideráveis na densificação do material. Apesar de uma pequena diferença, em razão do aumento da pressão, os valores obtidos são estatisticamente semelhantes pelo erro associado.

O método empregado promove a compactação dos pós no interior de uma matriz rígida, onde a pressão é aplicada em apenas uma direção. Desta forma, a densificação do material torna-se limitada nas outras direções. Assim, valores de densidade elevados não são esperados para que se possa ter melhores resultados de porosidade após o tratamento térmico.

Após a etapa de queima, as peças puderam ser caracterizadas utilizando-se as relações mostradas na seção 3.6. A Figura 14 apresenta a massa específica aparente das amostras após diferentes tratamentos térmicos em comparação à sua densidade a verde.

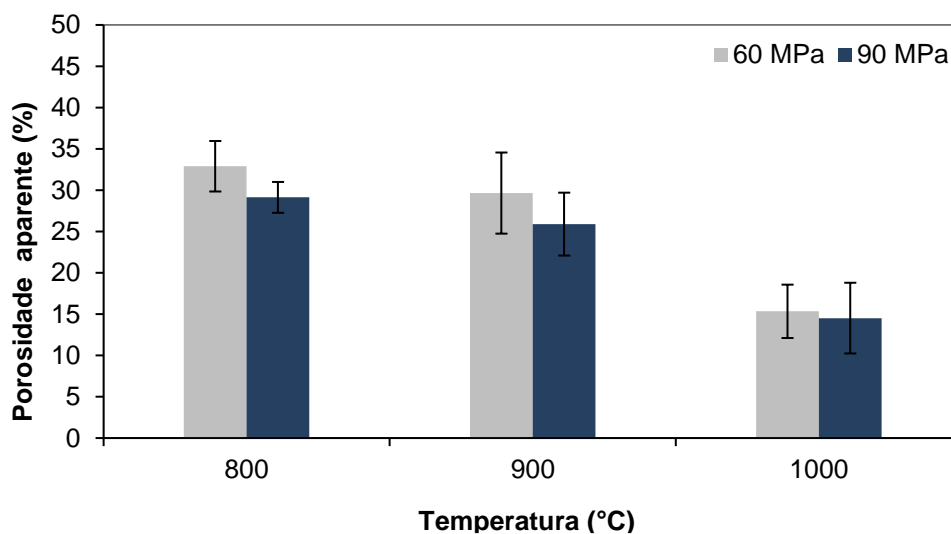
Figura 14 - Densidade a verde e MEA para o processamento por prensagem uniaxial.



Fonte: Do autor.

A relação gráfica construída possibilita visualizar que, para tratamentos térmicos realizados em temperaturas mais elevadas, a densificação das peças foi favorecida para ambos os conjuntos prensados em cargas distintas. O aumento de temperatura resulta em uma maior densificação, com maior fechamento de poros, o que já era esperado. Tais transformações estruturais afetaram diretamente em outras propriedades também determinadas. A Figura 15 indica o comportamento da porosidade aparente em relação ao processo de queima avaliado.

Figura 15 - Porosidade aparente para amostras obtidas por prensagem uniaxial.



Fonte: Do autor.

Reafirmando as informações decorrentes da avaliação da Figura 14, em temperaturas maiores, verificou-se a redução da porosidade ligada ao aumento do processo de densificação. De um modo geral, a análise gráfica auxilia também na observação de que processos realizados a 900°C apresentaram comportamentos semelhantes aos tratamentos realizados a 800 e 1000°C. Atentando aos desvios decorrentes, verifica-se que os sistemas indicam similaridade estatística. Desta forma, uma vez que o objetivo deste trabalho foi a obtenção de cerâmicas porosas, adotou-se para as próximas análises o tratamento em temperatura inferior a 900°C, já que a 800°C os corpos mostraram-se com integridade física adequada e com maior porosidade (sendo este último objetivo do trabalho). A temperatura de 1000°C continuou sendo considerada para fins comparativos.

Na Tabela 2 estão organizados os valores de absorção de água. Observa-se que peças com maior porosidade possibilitaram maior superfície de exposição ao líquido, aumentando a absorção. Com isso, tais propriedades são consideradas proporcionais. Tratamentos térmicos realizados em temperaturas elevadas provocaram o aumento da densificação, a redução da porosidade e, conseqüentemente a diminuição da absorção de água. Nos casos com menor temperatura de queima, são encontradas maiores porosidades proporcionais às maiores absorções de água.

Tabela 2 - Absorção de água (%) média para peças obtidas por prensagem uniaxial

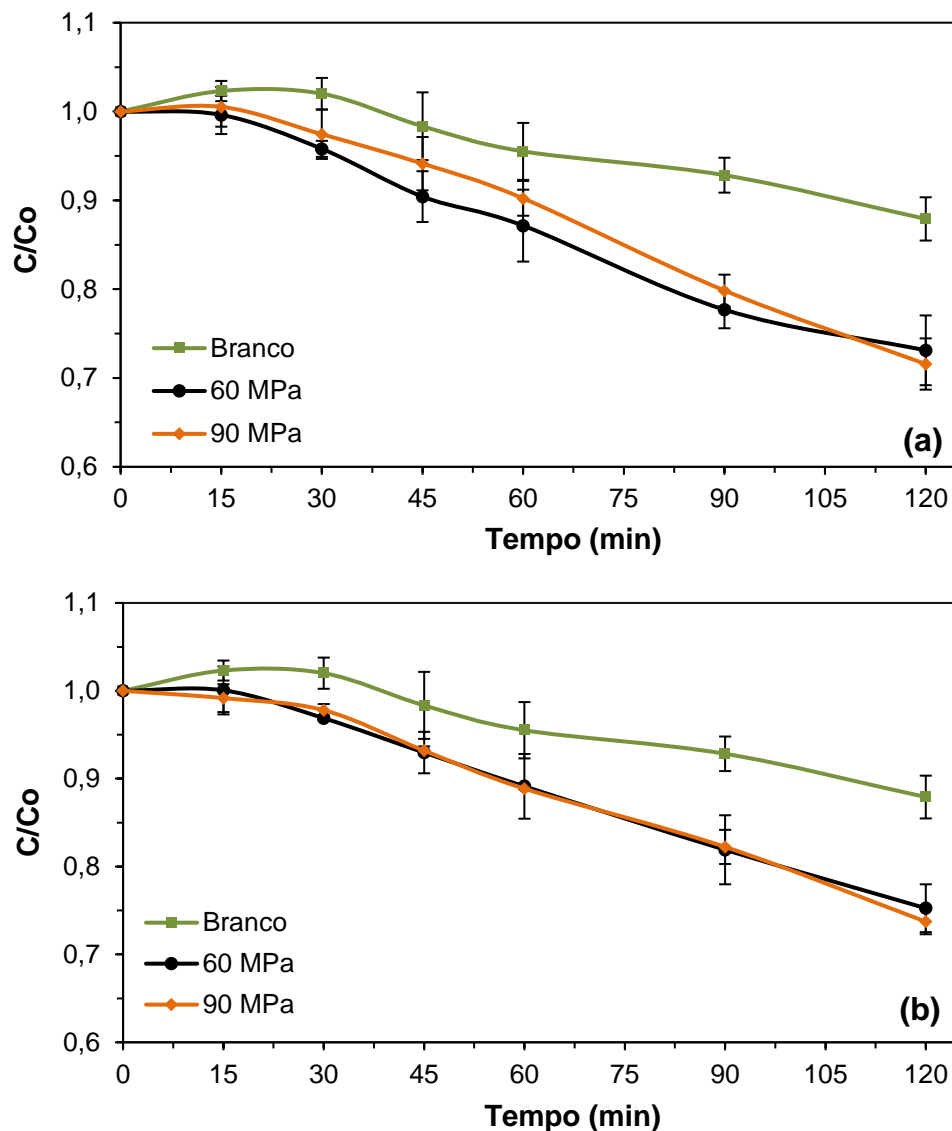
Carga aplicada (MPa)	Temperatura (°C)	AA (%)
60	800	8,40 ± 1,50
	900	6,80 ± 2,90
	1000	3,20 ± 1,40
90	800	7,33 ± 1,15
	900	5,90 ± 1,70
	1000	3,06 ± 2,10

Fonte: Do autor.

Uma vez que as peças produzidas são destinadas aos processos de fotocatalise, avaliou-se o potencial de fotodegradação das mesmas através dos ensaios fotocatalíticos. A variação da concentração do corante Rodamina B foi analisada para o material sinterizado nas temperaturas de 800 e 1000°C.

Na Figura 16 observa-se o comportamento dos ensaios realizados, relacionando a concentração inicial e instantânea do corante com o tempo. Como observado na figura em questão, em ambos os tratamentos térmicos, a inclusão do catalisador acelerou a degradação do corante se comparada ao processo natural submetido somente à radiação UV (branco).

Figura 16 - Ensaio fotocatalítico para peças obtidas por prensagem uniaxial e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C.



Fonte: Do autor.

Para os ensaios de fotocatalise, realizados para peças obtidas pelo Processamento A, a diferença de carga aplicada na prensagem uniaxial não produziu respostas distintas em relação a porosidade e, conseqüentemente, não foi observada variação da velocidade de degradação do composto orgânico, ao longo

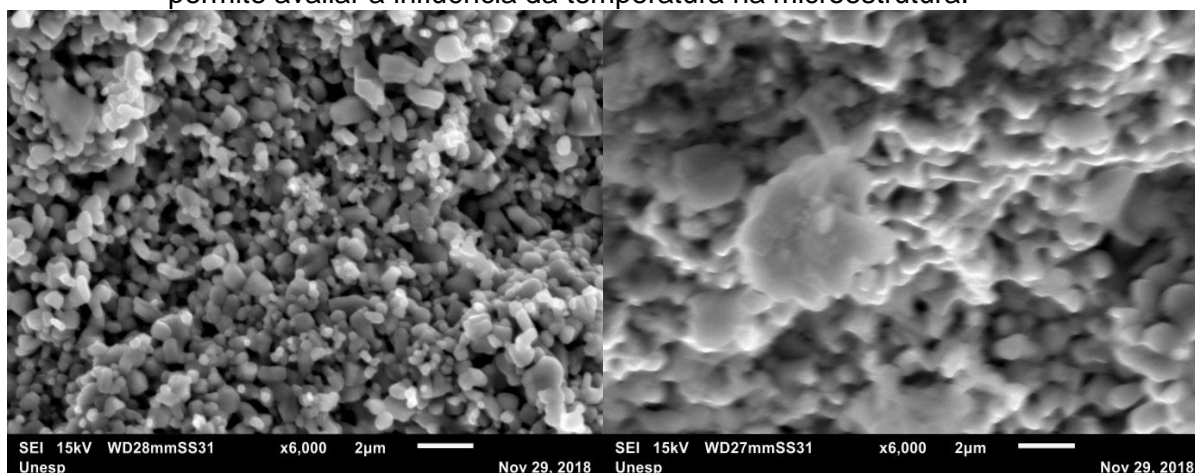
do processo, para todas as condições testadas. De um modo geral, somente o último valor, associado ao final do ensaio, indicou maior eficiência para os materiais conformados com 90 MPa; porém, ao considerar os desvios associados, estas informações são estatisticamente semelhantes.

Por outro lado, o tratamento térmico, realizado em menor temperatura, possibilitou a obtenção de peças que demonstraram resultados moderadamente mais efetivos em relação àqueles onde a degradação foi realizada com cerâmicas tratadas a 1000°C. Em valores percentuais, no primeiro ensaio (peças sinterizadas a 800°C) observou-se uma mineralização de 26,90 e 28,50% para as porosidades decorrentes das pressões 60 e 90 MPa, respectivamente. No segundo caso, as condições envolvendo maior temperatura de queima resultaram porosidades com 24,75 e 26,30% de fotodegradação para 60 e 90 MPa, nessa ordem.

Resultados superiores de fotodegradação estão relacionados com os maiores valores de porosidade e absorção de água indicados pela caracterização física. A menor densificação das peças garantiu maiores áreas de exposição à radiação ultravioleta e ao corante. Com isso, melhores condições de degradação foram verificadas em razão da geração de mais espécies oxidativas decorrentes de uma melhor área superficial.

As micrografias da Figura 17 apresentam a influência da temperatura do processo de sinterização nas propriedades avaliadas. As imagens foram capturadas de peças submetidas a pressão de 90 MPa.

Figura 17 - MEV para das peças produzidas por prensagem uniaxial a 90 MPa e tratadas termicamente a 800°C (esquerda) e 1000°C (direita) por duas horas que permite avaliar a influência da temperatura na microestrutura.



Fonte: Do autor.

A análise microestrutural corrobora as análises feitas no que tange a caracterização física das peças; ou seja, os menores valores de densificação estão relacionados à maior porosidade e maior exposição da área do material, promovendo assim melhores respostas fotocatalíticas.

Em ambos os casos, não houve formação de grãos por completo, revelando que as peças não passaram pelo processo completo de sinterização, o que é coerente, visto que a temperatura de fusão do ZnO é de 1975 °C e que, portanto, seria necessária maior temperatura para sinterização completa.

Assim, para o primeiro processamento, as cerâmicas que foram queimadas a 800°C, durante duas horas, apontam melhores condições de aplicação, observados os resultados de porosidade e posteriormente os ensaios de fotodegradação. Além disso, as cargas aplicadas durante a conformação por prensagem não indicaram respostas distintas nas propriedades físicas investigadas; ou seja, a diferença de pressão de compactação não foi suficiente para promover mudanças perceptíveis na porosidade e, conseqüentemente, nas propriedades fotocatalíticas dos corpos.

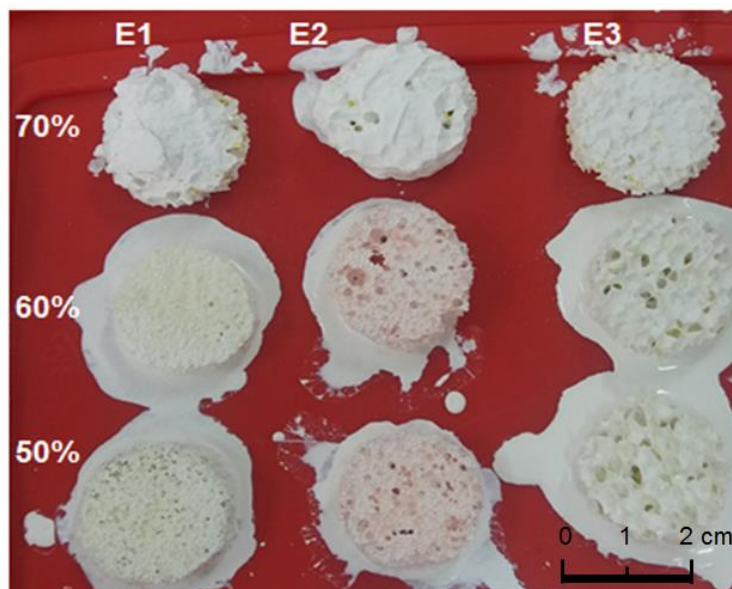
5.2 Processamento B - Réplica

A preparação preliminar das barbotinas baseou-se na variação dos constituintes objetivando encontrar a melhor condição de impregnação. Para isso foi considerada também a integridade da peça após a etapa de tratamento térmico. Os primeiros processamentos foram estabelecidos variando-se o tipo de espuma com barbotinas formadas apenas pelo óxido de zinco e água. Foram avaliadas as suspensões contendo 50, 60 e 70% de ZnO e três esponjas poliméricas de diferentes porosidades. A Figura 18 mostra os sistemas obtidos após o processo de impregnação nos polímeros.

Verifica-se que os conjuntos (polímero e mistura cerâmica) preparados com a ausência de aditivos revelaram baixa viscosidade, dificultando o recobrimento do material polimérico. Em todos os casos, após 24 horas da etapa de impregnação, observou-se que houve escoamento da solução impregnada. Menores perdas - resultantes de melhores recobrimentos - foram identificadas para os polímeros impregnados com barbotinas preparadas com maior teor de ZnO (70%). Além disso, as espumas do grupo E3 (Figura 18) apresentaram porosidade mais aberta responsável por impregnar melhor a suspensão preparada. Deste modo, somente

este tipo de esponja polimérica (esponja tipo crespa Santa Maria) foi escolhido para a produção das novas peças com novas composições de suspensão cerâmica.

Figura 18 - Sistemas do método réplica com barbotinas sem aditivos.



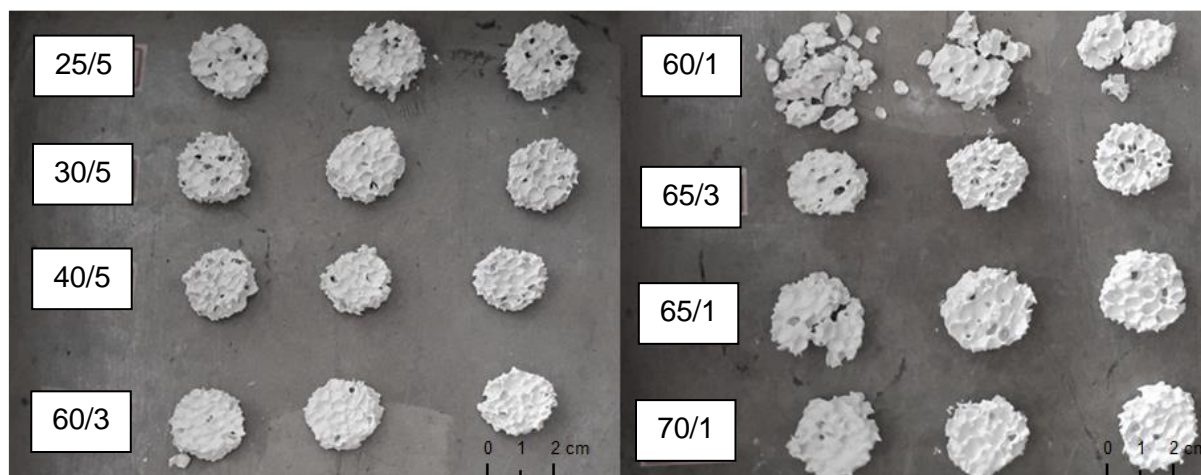
Fonte: Do autor.

As amostras preparadas foram então tratadas termicamente em 1000°C por duas horas e ao final do processo, constatou-se o colapso de todas as peças. Condições melhores de impregnação foram preparadas através da incorporação de aditivos.

Os testes iniciaram com uma composição de 25% de ZnO e 5% de CMC e estenderam-se até 70% ZnO e 1% CMC. Na Figura 19 são apresentadas as peças produzidas para cada condição testada, após a etapa de sinterização com 1000°C durante 2 horas. Cada espécie encontra-se identificada pela porcentagem de pó e ligante, nessa ordem (% ZnO/% CMC). Cabe ressaltar que em todos os casos foi adotado 1% em massa para o defloculante (Disperlan LA).

No decorrer do processamento, foi observada a relação direta dos constituintes no ajuste da viscosidade. Casos onde foram empregados altos teores de espessante (CMC), a barbotina apresentou elevada viscosidade, dificultando a impregnação no polímero. Desta forma, como pode ser observado nas composições com até 40% de ZnO e 5% de CMC, obtiveram-se como resultado peças com regiões e espaços vazios, decorrentes da baixa aderência na espuma, que apresentaram fragmentação após sinterização.

Figura 19 - Peças de ZnO produzidas pela técnica de réplica com incorporação de aditivos.



Fonte: Do autor.

Em condições extremas, onde além do elevado teor de espessante, utilizou-se também maior porcentagem de ZnO, o processo de homogeneização ficou comprometido. A configuração com 65% de ZnO e 5% de CMC, indicou um limite para as composições testadas, onde somente abaixo desta foi possível fazer o preparo das misturas cerâmicas com homogeneidade.

Sendo assim, buscando diminuir a fragilidade das peças, associada ao baixo teor de material impregnado, melhores condições de preenchimento e homogeneização foram alcançadas com a redução do teor de espessante; caso das peças com porcentagens maiores de ZnO, com 1 e 3% de CMC (Figura 19). Nestas configurações, a elevação do teor de sólido, também auxiliou como regulador de viscosidade, garantindo maior aderência da solução ao polímero.

Amostras que foram produzidas através de soluções com baixa quantidade ou, sem a presença de CMC não apresentaram integridade após a queima. Pela Figura 19, é possível observar este comportamento nas amostras com 60% de ZnO e 1% de CMC, que colapsaram após o tratamento térmico. De forma semelhante, nos casos onde a preparação da solução utilizou elevados de teores de ambos os constituintes (acima de 65% ZnO e 5% CMC), não foi possível estabelecer homogeneização e, obviamente, impregnação.

Através das análises preliminares, encontraram-se as composições de barbotina que favoreceram a obtenção de peças em suas melhores condições, onde a espuma escolhida foi totalmente preenchida. Considerando as melhores impregnações no polímero e a integridade das amostras após a etapa de

sinterização, foi verificado que os teores de 60, 65 e 70% de sólidos, com 1 e 3% de CMC, correspondem aos resultados mais adequados. Neste sentido, o Processamento B foi reaplicado, de modo que as novas peças foram tratadas termicamente a 800 e 1000°C por duas horas.

Na Tabela 3, encontram-se os valores calculados para a densidade a verde das amostras relacionadas às melhores condições identificadas. As informações foram estimadas por meio das equações apresentadas previamente e tendo em vista que a densidade das espumas de poliuretano é de 0,025 g/cm³ (AGÜELLO, 2009).

Tabela 3 - Densidade a verde das amostras preparadas por réplica.

Condição (%ZnO/%CMC)	D_v (g.cm⁻³)
60/3	0,95 ± 0,06
65/3	0,79 ± 0,08
65/1	1,11 ± 0,05
70/1	1,14 ± 0,05

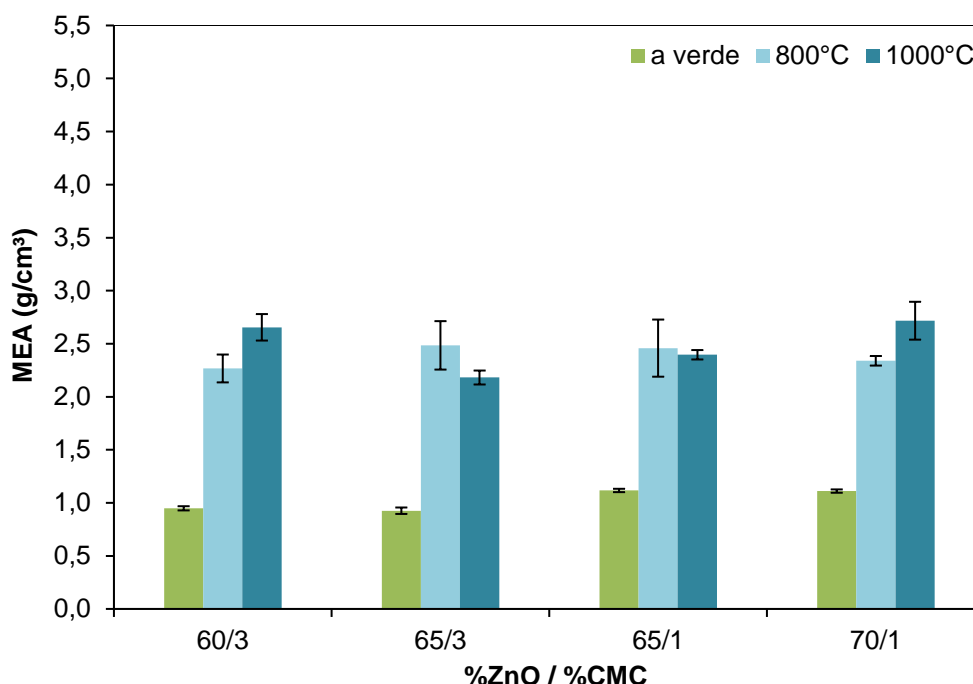
Fonte: Do autor.

As informações indicadas pela tabela mostram que o processamento avaliado estabeleceu densidades essencialmente inferiores quando comparadas ao valor disponível na literatura. Os valores apresentaram aumento proporcional ao teor de sólidos, dado que para as menores e maiores densidades estão associadas às condições com 60 e 70% de ZnO, respectivamente.

A última composição, com valor mais elevado, dentre todas as condições avaliadas, corresponde a somente 20,3% da densidade teórica do material, confirmando assim, a possibilidade de menores densificações a verde atingidas pelo processamento de réplica.

Após os tratamentos térmicos, foi observada a densificação das amostras, elevando os valores da Tabela 3, conforme Figura 20.

Figura 20 - MEA das amostras para o processamento por réplica.



Fonte: Do autor.

Considerando os desvios associados às medições e à determinação da massa específica aparente pelas relações indicadas na Sessão 4.5, para todas as composições, os valores foram registrados entre 2,5 e 3,0 g.cm⁻³. Tais informações revelam que ao final do processamento, as peças apresentaram densidade com valor mínimo de 50% comparado ao valor teórico colocado para a literatura em relação ao material em questão. Além disso, variações significativas não foram identificadas mediante a alteração da composição e da temperatura de queima.

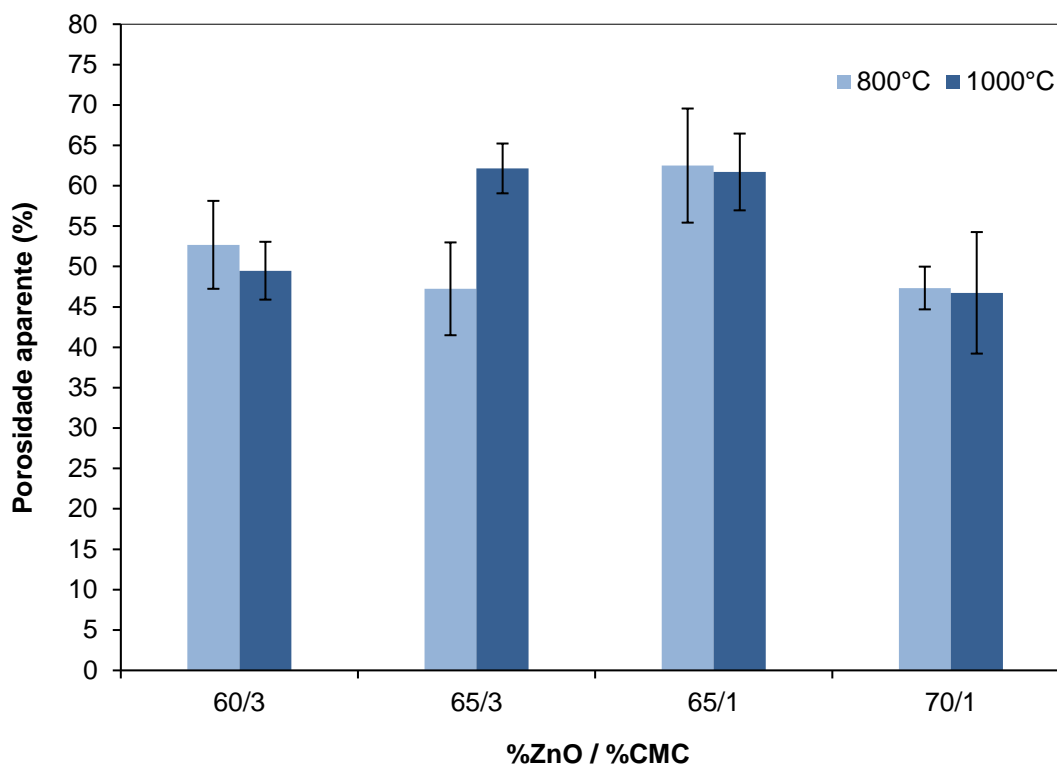
Na Figura 21 é possível avaliar o comportamento da porosidade aparente dos sistemas que tiveram as massas específicas discutidas anteriormente.

De um modo geral, é visto que as composições, com valores intermediários de ZnO (65/3 e 65/1), produziram peças com maiores índices de porosidade. Isso pode estar associado a uma viscosidade responsável pelo melhor recobrimento da superfície polimérica e impregnação homogênea. Nos casos extremos (60/3 e 70/1), os maiores teores de ZnO e/ou CMC afetaram a viscosidade de tal modo que não foi possível estabelecer boas impregnações, tendo como consequência perda de massa ou regiões sem preenchimento.

A impregnação do ZnO em um material polimérico responsável pela incorporação de porosidade atribuiu aos sistemas comportamento distinto daquilo que foi observado para as peças produzidas pelo processamento A. As relações

verificadas para porosidade e massa específica, ligadas ao efeito da temperatura em tais propriedades não foram bem aplicadas nos resultados do segundo processamento.

Figura 21 - Valores de porosidade aparente para amostras obtidas por réplica.



Fonte: Do autor.

As primeiras configurações de barbotina (60/3 e 65/3) produziram peças onde menores densificações resultaram em maiores porosidades. Porém, não é o que se observa para os dois últimos sistemas. Neste caso, é importante salientar a interferência que as barras de erro podem proporcionar as análises de dados.

Como as propriedades determinadas dependem de grandezas secundárias, medidas experimentalmente, a propagação de incerteza é realizada pelo desvio produzido nas medições das grandezas secundárias (Equação 6). As condições do método ocasionam em desvios consideráveis que possivelmente afetam no estabelecimento das relações de proporcionalidade já discutidas.

Na Tabela 4, estão ordenados os valores de absorção de água (AA) registrados pelas peças produzidas no Processamento B que auxiliam na compreensão da interferência das propriedades reológicas, bem como a influência da temperatura.

Tabela 4 - Absorção de água (%) média para peças de diferentes composições obtidas por réplica e queimadas a 800°C e 1000°C

Condição (%ZnO/%CMC)	AA a 800°C (%)	AA a 1000°C (%)
60/3	23,24 ± 5,10	18,64 ± 4,84
65/3	19,01 ± 6,50	28,49 ± 4,52
65/1	25,42 ± 5,64	25,75 ± 3,04
70/1	20,24 ± 4,30	17,20 ± 6,19

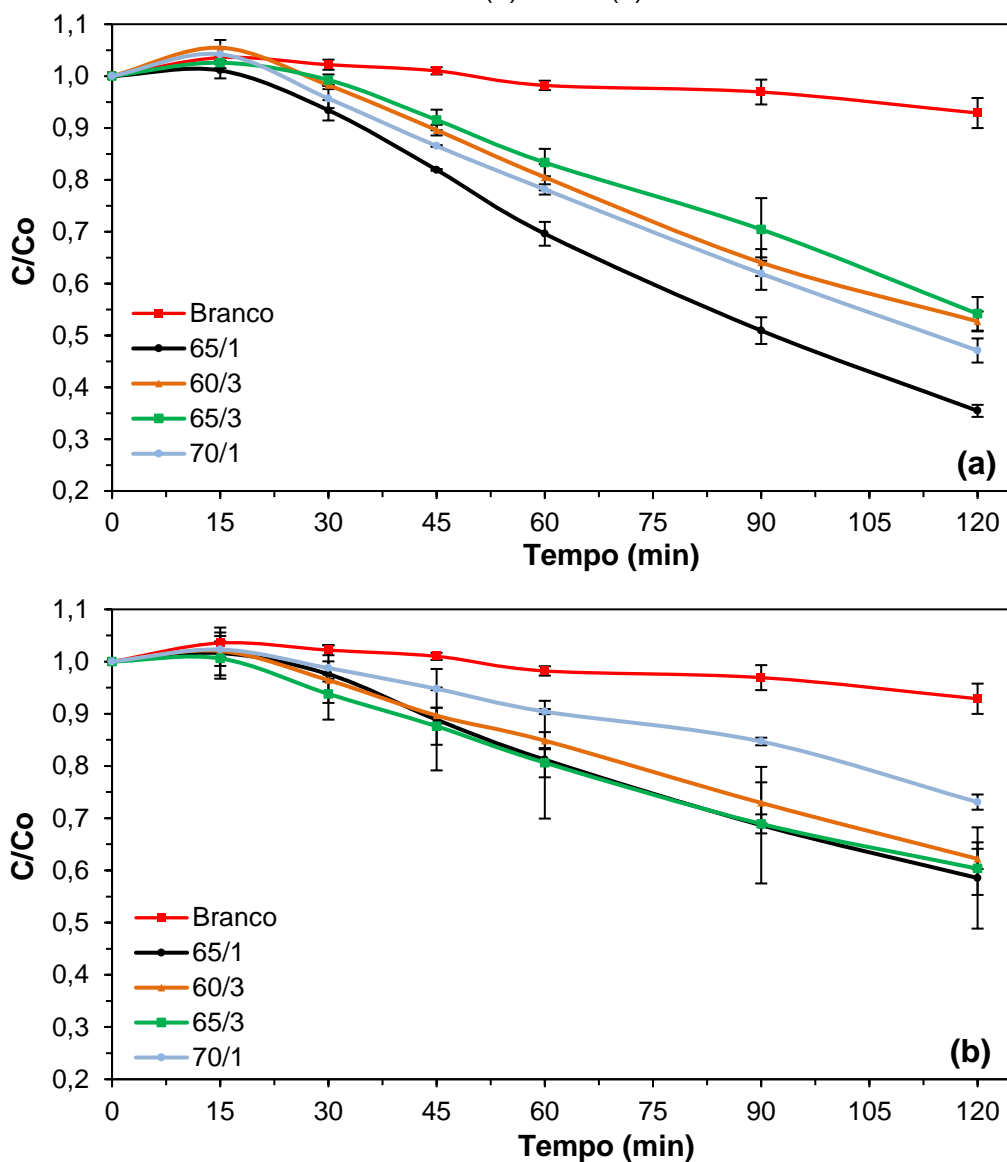
Fonte: Do autor.

Com os valores organizados na tabela, confirma-se que as melhores condições para porosidade e proporcional absorção de água, estão associadas às composições com 65% de ZnO. Considerando os desvios estimados, as grandezas são marginalmente iguais para todas as condições e composições testadas.

Por outro lado, os ensaios de fotocatalise, realizados com as cerâmicas processadas pelo Processamento B, possibilitaram ver a influência das propriedades discutidas na degradação do corante orgânico investigado. A Figura 22 apresenta graficamente a variação da concentração da Rodamina B nos testes realizados para as peças obtidas por réplica. Uma vez que elevados níveis de porosidade foram atingidos através do processamento em questão, resultados expressivos de fotodegradação foram verificados nos ensaios estabelecidos. Ainda que o corante tenha, em parte, sido mineralizado somente pela radiação UV, a incorporação das peças ao sistema direcionou o processo de degradação por um caminho mais efetivo.

Enquanto o sistema sem catalisador (branco) foi capaz de reduzir a concentração da Rodamina B em apenas 7,12%, as peças produzidas ultrapassaram 50% de degradação. Na Tabela 5 podem ser encontradas mais informações em relação a porcentagem de degradação para as outras amostras.

Figura 22 - Ensaios fotocatalíticos realizados com peças obtidas por réplica e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C.



Fonte: Do autor.

Tabela 5 - Níveis de decomposição atingidos pelas peças obtidas por réplica

Condição (%ZnO/%CMC)	% Degradação (peças de 800°C)	% Degradação (peças de 1000°C)
60/3	47,30	37,80
65/3	45,84	39,65
65/1	64,55	41,45
70/1	52,92	26,91

Fonte: Do autor.

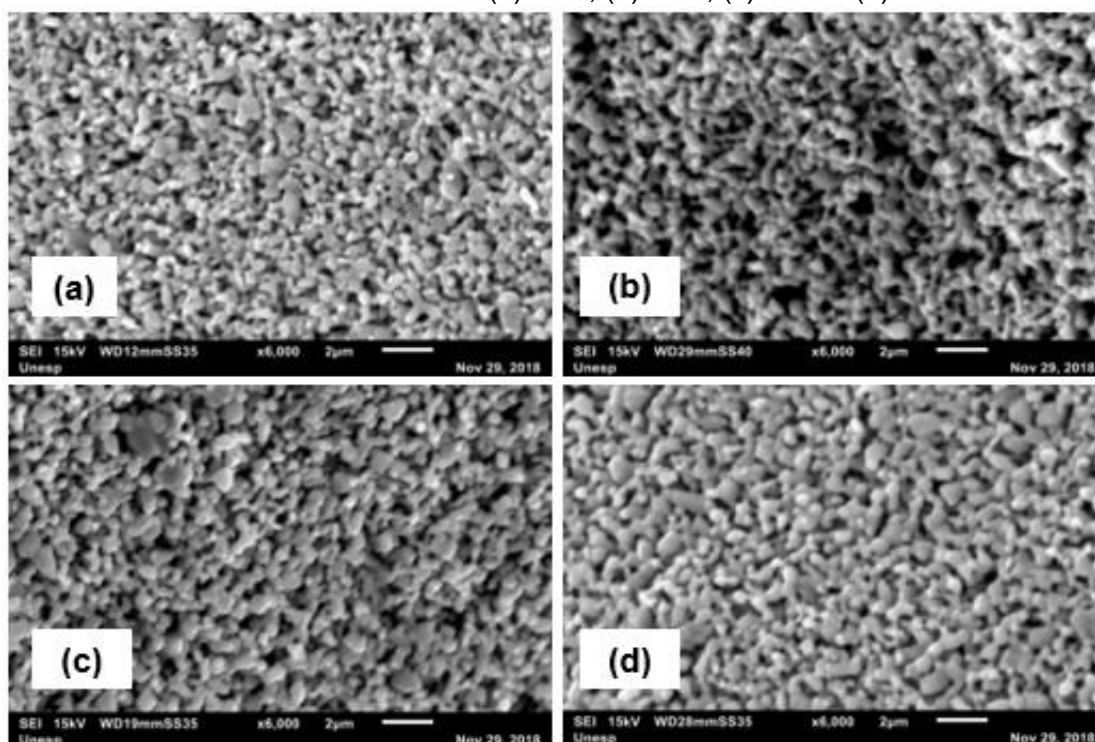
As informações da Tabela 5 indicam a influência da composição, reologia e do tratamento térmico nos resultados da fotodegradação.

Amostras com 65% de ZnO resultaram em valores superiores de porosidade e, por consequência, foram capazes de mineralizar mais efetivamente o corante. A condição com 65% de óxido e 1% de carboximetilcelulose, apresentou os melhores resultados nas avaliações fotocatalíticas. Em maior número, a elevação do teor de ZnO nas peças afetou proporcionalmente os resultados da fotocatalise.

De modo semelhante, porém de maneira mais expressiva, as diferentes temperaturas, adotadas para a queima das amostras, influenciaram diretamente a porosidade e, conseqüentemente, a fotodegradação do composto orgânico. Assim como discutido para o Processamento A, os tratamentos realizados a 800°C favoreceram a obtenção de peças com maior porosidade, em razão de menores densificações, e geraram melhores resultados nos testes fotocatalíticos. Pela Figura 22, é evidente a diferença entre as velocidades de mineralização do corante. As discussões apresentadas são certificadas pelas micrografias das peças, obtidas por MEV.

As imagens da Figura 23 correspondem às cerâmicas queimadas a 800°C.

Figura 23 - Diferença de porosidade indicada por MEV das peças obtidas por réplica e tratadas a 800°C onde:(a) 60/3; (b) 65/3; (c) 65/1 e (d) 70/1.



Fonte: Do autor.

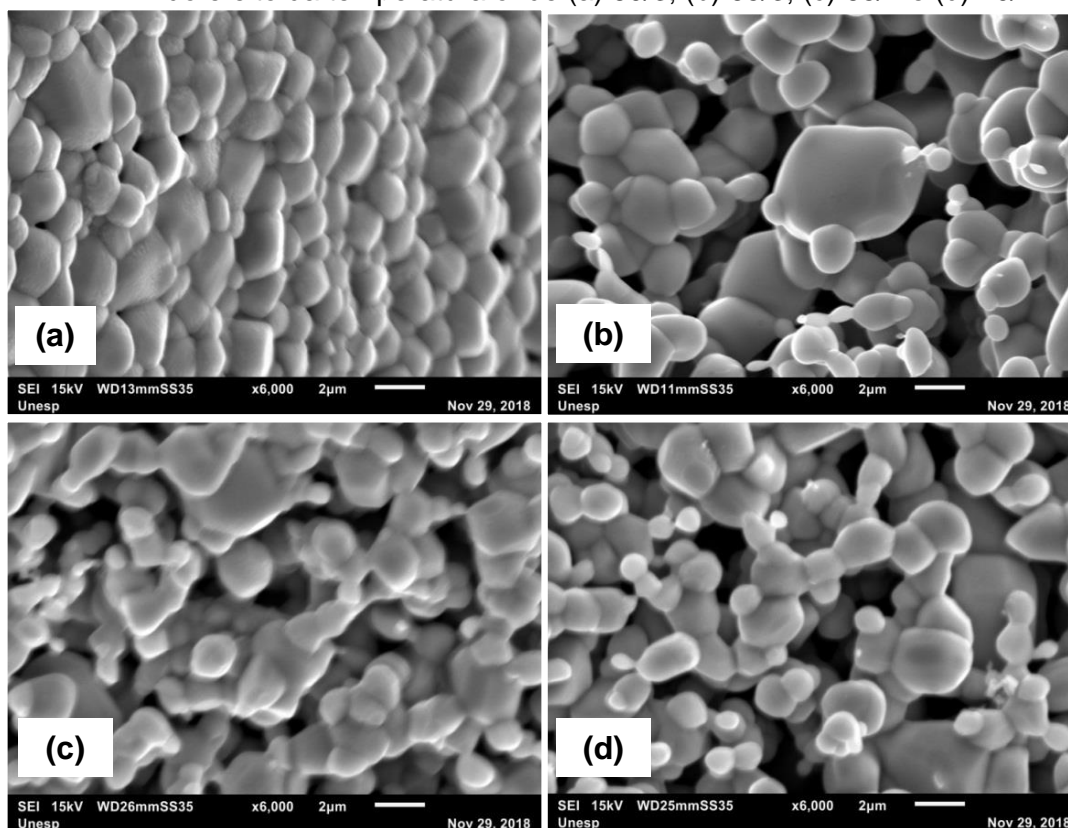
Igualmente avaliado para o primeiro processamento, as imagens obtidas por MEV revelam que as peças não passaram pelo processo de sinterização completamente, dado que neste caso também não se observa a formação completa de grãos. A Figura 23 aponta diversas regiões mais escuras, em todas as composições, que estão relacionadas à ausência do material semiconductor, configurando regiões de porosidade. Assim, é confirmado pelas imagens de microestrutura, que as cerâmicas com 65% de ZnO, apresentam maior porosidade em comparação às outras composições. As barbotinas com elevados teores de óxido de zinco e carboximetilcelulose favoreceram a impregnação de mais material na espuma, resultando em peças com menor porosidade (Figura 23a e 23d).

Os bons resultados de fotodegradação, vinculados as peças com 65% de ZnO e 1 % de CMC, resultam de uma configuração adequada dos constituintes da barbotina capaz de conectar elevada porosidade e alto teor de material semiconductor.

Quando avaliadas as imagens referentes ao tratamento térmico de 1000°C, interpretações semelhantes puderam ser estabelecidas com relação à diferença de porosidade entre as peças para o mesmo processo de queima. No entanto, na nova temperatura estudada, observou-se maior crescimento das partículas, e em alguns casos o início do processo de sinterização, reduzindo a porosidade.

Uma vez que a sinterização do material não depende somente da temperatura utilizada, o tempo de queima e o teor de sólidos da barbotina podem ter afetado a microestrutura obtida após a queima. A Figura 24 apresenta o MEV para as peças conformadas pelo Processamento B e tratadas termicamente na temperatura de 1000°C para um aumento de 6000x.

Figura 24 - MEV das peças obtidas por réplica e tratadas a 1000°C para avaliação do efeito da temperatura onde:(a) 60/3; (b) 65/3; (c) 65/1 e (d) 70/1.



Fonte: Do autor.

Ao confrontar as Figuras 23 e 24 é evidente que o tratamento realizado em temperatura superior provocou o maior crescimento das partículas. Além disso, é notório também o início do processo de sinterização, caracterizado por regiões com deformação e união das partículas. As modificações estruturais são ainda mais expressivas para composições com menor massa, de modo que a sinterização se processa mais rapidamente (Figura 24 (a)). Como já apontado anteriormente, tais discussões justificam menores velocidades no processo de mineralização do composto orgânico, uma vez que a diminuição da porosidade foi observada.

Por outro lado, foi examinado que as peças queimadas em temperatura mais elevada, apresentaram comportamento mais resistente durante os ensaios de fotocatalise. Algumas peças do primeiro tratamento térmico (800°C) exibiram pequenas fragmentações ao serem manuseadas, o que possivelmente afetou também os resultados de fotodegradação.

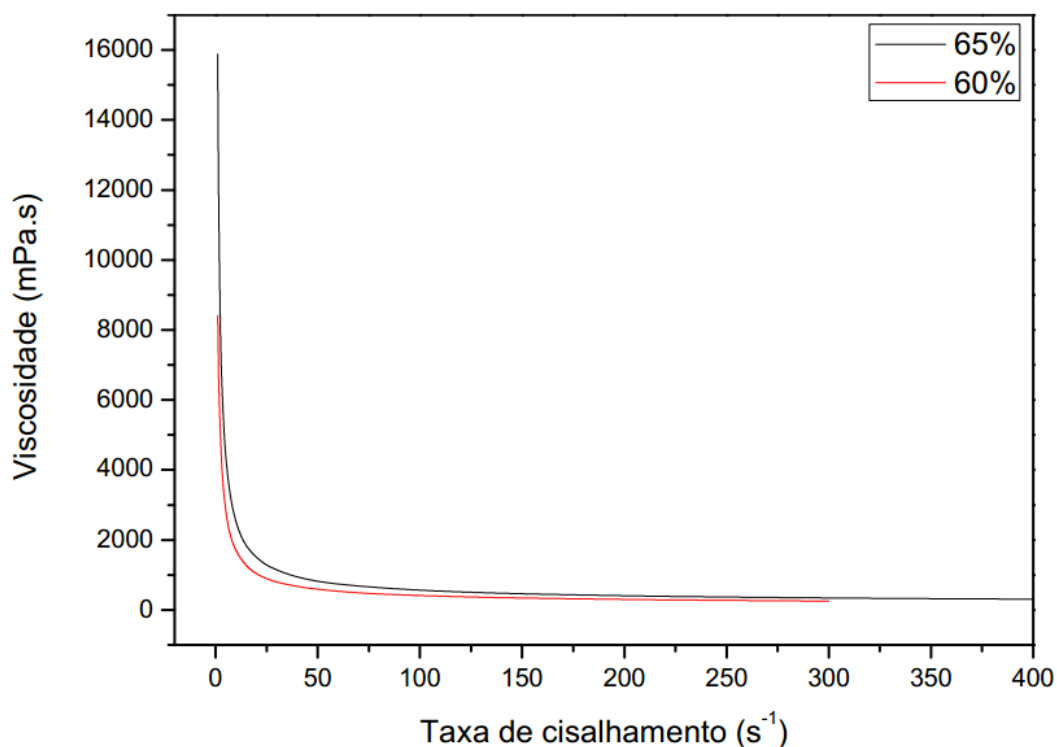
Considerando o exposto, as peças com 65% de ZnO e 1% de CMC continuaram a expor melhores resultados para as propriedades avaliadas, ainda que tenha sido alterada temperatura de queima para 1000°C.

5.2.1 Avaliação reológica

A barbotina que possibilitou obtenção de peças com melhores resultados nas propriedades avaliadas foi caracterizada pela avaliação reológica, objetivando compreender o efeito da viscosidade no processamento. Os ensaios foram estabelecidos para a barbotina de 65% ZnO, 1% de CMC e 1% de Disperlan LA e para a suspensão com 60% de óxido (1% de CMC e poliacrilato), para fins de comparação. Pretende-se assim, compreender porque as peças produzidas nesta última condição apresentaram colapso após o tratamento térmico (Figura 19).

As Figuras 25 e 26 apresentam a curva de viscosidade e o reograma, respectivamente, encontrados na análise realizada.

Figura 25 - Curva de viscosidade para barbotinas do processamento por réplica.



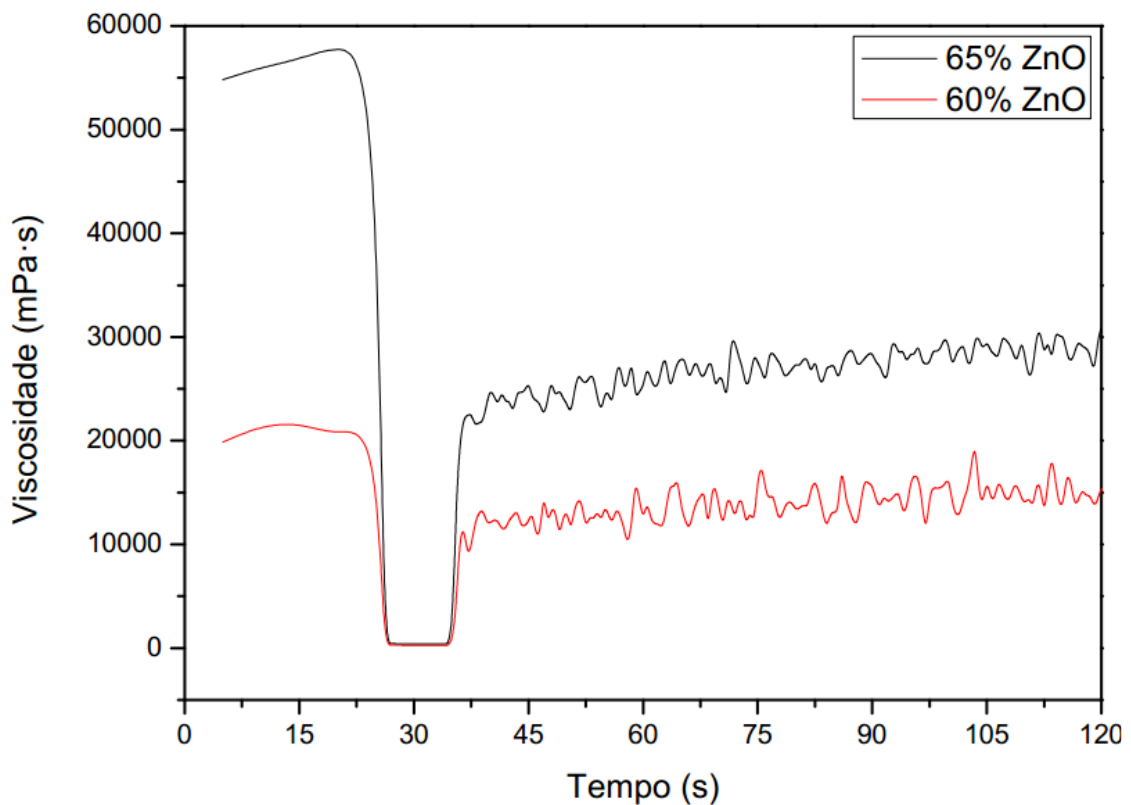
Fonte: Do autor.

É possível concluir, com base na curva de viscosidade estabelecida, que ambas as barbotinas apresentaram comportamento de um fluido newtoniano, após determinado valor de tensão. Devido a isso, ao ser observada uma tensão limite na curva, a partir da qual a viscosidade não apresenta variação, classificam-se as misturas cerâmicas como fluidos plásticos de Bingham, desde que não seja

considerada a dependência com o tempo. Ligeiramente maior, a composição com 65% revelou viscosidade mais apropriada, ajudando a suspensão a recobrir melhor e permanecer nas paredes do polímero.

Quando o comportamento reológico foi avaliado tomando como base a dimensão temporal, a Figura 26 indica o comportamento de fluidos reopéxicos, que tem aumento em sua viscosidade no decorrer do tempo. Tal desempenho favorece a permanência da suspensão na espuma até a finalização da etapa de secagem. A composição com 65% de óxido apresentou aumento mais considerável se comparada a solução com menor teor de ZnO.

Figura 26 - Comportamento dependente do tempo para barbotinas do método réplica.



Fonte: Do autor.

Os reogramas comprovam a influência positiva da viscosidade, resultante da barbotina preparada com 65% de ZnO. Além disso, confirmam a discussão relacionada à solução com 60% que por possuir viscosidade menor, não foi capaz de produzir boa impregnação e conseqüentemente possibilitou a desintegração das peças após o tratamento térmico. Cabe salientar ainda que a temperatura ambiente

também pode provocar alterações nos valores de viscosidade, mas não do tipo de fluido, que é característico em cada caso.

5.3 Processamento C - Fase de Sacrifício

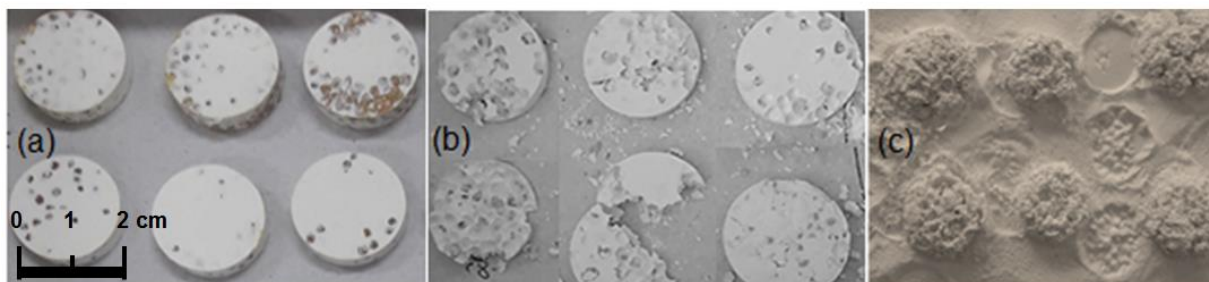
A conformação por prensagem com fase de sacrifício, iniciou-se por materiais com granulometria mais grosseira, visando estabelecer poros com tamanhos semelhantes àqueles que foram encontrados pelo processamento por réplica.

Inicialmente, os materiais escolhidos foram polímeros granulados, cristais de açúcar e sementes de mostarda e chia. Desta forma, fixaram-se as porcentagens de 20, 30 e 40% de fase de sacrifício avaliando os resultados preliminares para amostras conformadas com cargas de 60 e 90 MPa.

Os pós que foram preparados com os polímeros granulados, não foram passíveis de compactação, sendo estes então desclassificados. Os corpos com semente de chia, após serem conformados e secos, em etapa anterior ao tratamento térmico, apresentaram considerável expansão volumétrica e colapsaram durante a secagem. Assim, somente as peças com semente de mostarda e açúcar foram sinterizadas a 1000°C por 2 horas.

Com a conclusão da etapa térmica, os resultados encontrados não foram satisfatórios, visto que todas as peças se desintegraram. Fatores como distribuição heterogênea e expansão acelerada do material de sacrifício, são apontados como os principais causadores da desintegração analisada. A Figura 27 apresenta imagens das peças antes e após a sinterização, com 20 e 30% de material de sacrifício.

Figura 27 - Amostras com (a) sementes de mostarda e chia; (b) com sementes de mostarda e chia sinterizadas e (c) sinterizadas com açúcar.



Fonte: Do autor.

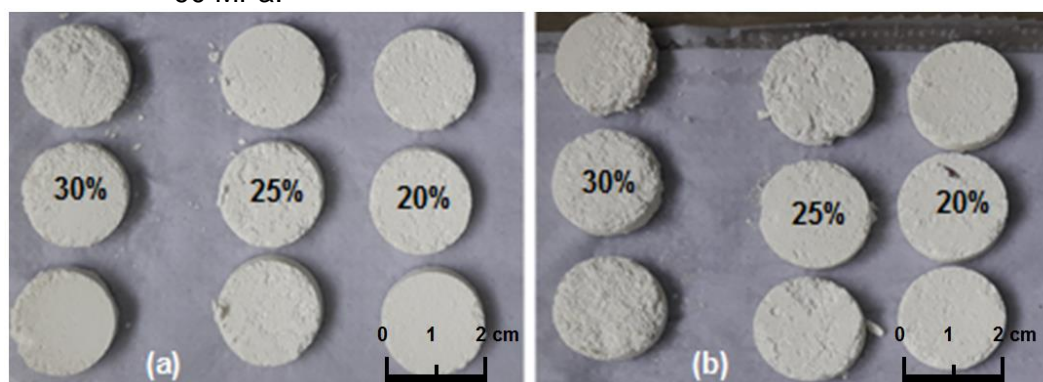
Os resultados insatisfatórios estimularam a busca por novos componentes que poderiam ser incorporados as peças para possibilitar a formação de poros. Características como baixa temperatura de degradação, custo acessível e granulometria favorável a homogeneização junto ao ZnO, foram pontos cruciais na determinação do material de sacrifício. Neste sentido, novos testes foram realizados com palha de cana, serragem de eucalipto e bagaço de cana. Assim, foram avaliadas as composições 20, 35 e 50% para cada material de sacrifício. Três amostras, para cada composição, foram preparadas nas pressões de 60 e 90 MPa.

Após terem sido prensados, os conjuntos, onde se utilizou o bagaço de cana como material de sacrifício, fragmentaram-se após a secagem. De outro modo, após um tratamento térmico de 1000°C por 2 horas, somente as peças com 20% de sacrifício (palha de cana e serragem de eucalipto) apresentaram integridade.

Sendo assim, visando elevar o nível de porosidade, novas peças com 25 e 30% de precursor poroso (palha de cana e serragem de eucalipto) foram produzidas e submetidas ao mesmo processo de queima. Desta vez, somente as amostras com serragem de eucalipto e aquelas com 25% de palha de cana, não colapsaram.

De um modo geral, dentre os materiais indicados como precursores de porosidade no Processamento C, somente a serragem de eucalipto (teores de 20, 25 e 30 %) e a palha de cana (teores de 20 e 25%) foram capazes de propiciar a produção de peças. Entretanto, cerâmicas conformadas com a palha de cana apresentaram elevada fragilidade com intensa fragmentação durante o manuseio. Conseqüentemente, apenas as amostras porosas obtidas através da serragem de eucalipto foram consideradas para as etapas posteriores da pesquisa. Na Figura 28 encontra-se a imagem das peças produzidas.

Figura 28 - Peças compactadas com serragem de eucalipto a (a) 60Mpa e (b) 90 MPa.



Fonte: Do autor.

Semelhante ao que foi realizado para o processamento por réplica, a densidade a verde teórica para as amostras obtidas pelo Processamento C, também foi determinada. De acordo com Aleixo da Silva et al. (2015), a densidade para a serragem de eucalipto é $0,12 \pm 1 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$. Com isso, o cálculo foi baseado nas Equações (2) e (6) e os valores resultantes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidade a verde das amostras preparadas por prensagem com fase de sacrifício

Fase de Sacrifício	Teor (%)	D_v (g.cm⁻³)
Serragem de eucalipto	20	$0,553 \pm 2,5 \times 10^{-3}$
	25	$0,451 \pm 1,7 \times 10^{-3}$
	30	$0,381 \pm 1,2 \times 10^{-3}$

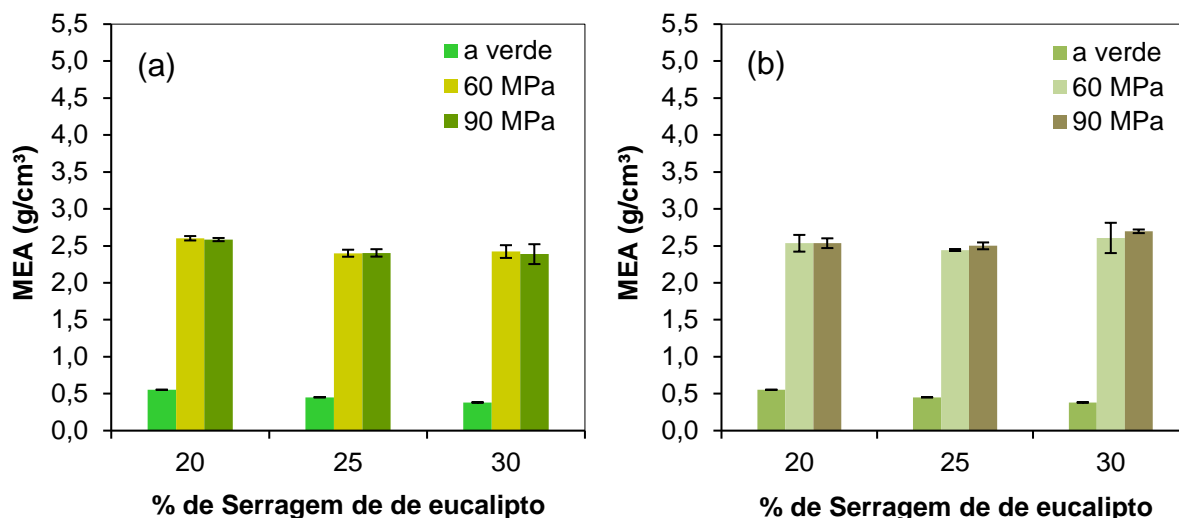
Fonte: Do autor.

Baseado nas informações teóricas da Tabela 6, é possível antecipar que maiores densificações estejam associadas às peças que contenham menores quantidades de fase de sacrifício. Uma vez que a correlação utilizada para estimar a densidade a verde das amostras considera o teor de cada material e sua respectiva densidade, é evidente que valores maiores sejam referentes a amostras com mais teor de ZnO, o material que possui maior relação de massa por volume. Assim, a maior densidade a verde está ligada a amostras produzidas com 20% em massa de serragem de eucalipto. Ainda que seja o mais alto valor estimado, a grandeza corresponde a aproximadamente 10% da densidade teórica do óxido de zinco.

Deste modo, o processamento em discussão também estabelece condições onde as cerâmicas produzidas partem de uma densificação menor nas etapas preliminares ao tratamento térmico.

Na Figura 29 estão relacionadas as densificações das peças após os tratamentos térmicos estabelecidos.

Figura 29 - MEA para as peças produzidas por fase de sacrifício queimadas a (a) 800 e (b) 1000°C por duas horas.



Fonte: Do autor.

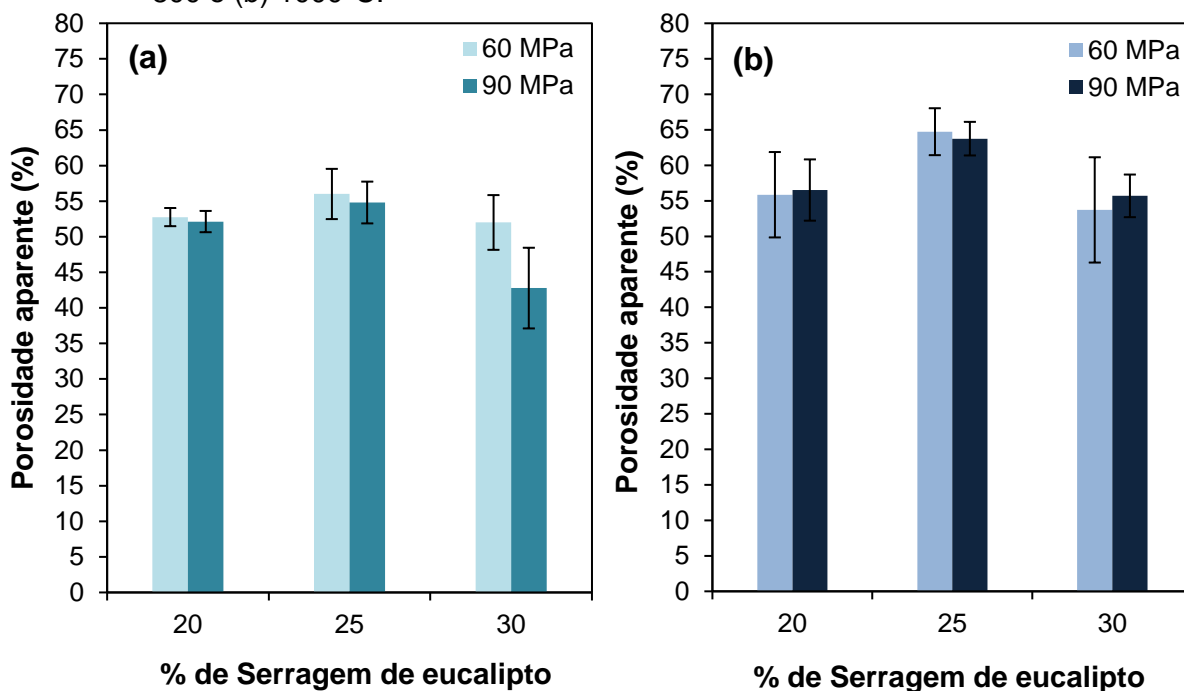
Além de apresentarem claramente o aumento da densidade em razão do tratamento térmico, as relações gráficas da Figura 29 comprovam as maiores densificações para as peças produzidas com menor teor de fase de sacrifício. De um modo geral, considerando os desvios associados ao conjunto de dados, é possível perceber que o processamento avaliado estabeleceu, em todos os casos, a produção de cerâmicas porosas com densidade mínima de aproximadamente 50% do valor teórico disponibilizado na referência adotada.

Por outro lado, ao avaliar o comportamento do sistema considerando o efeito da temperatura, nota-se que o tratamento térmico realizado a 1000°C possibilitou pequenos aumentos nas densificações das peças. Baseado na Figura 29 (b), de todos os conjuntos produzidos, nestas condições se encontram as peças com maior densificação de todas as amostras produzidas pelo processamento por prensagem com fase de sacrifício.

Em todas as composições, a diferença de carga aplicada na compactação dos pós não produziu alterações significativas na propriedade avaliada. Os valores tornam ainda mais semelhantes estatisticamente à medida que se consideram os erros estimados.

Nos gráficos da Figura 30 é possível interpretar como os materiais de sacrifício incluídos na prensagem possibilitaram o alcance de maiores níveis de porosidade para as cerâmicas processadas.

Figura 30 - Valores de porosidade para amostras obtidas por fase de sacrifício tratadas a (a) 800 e (b) 1000°C.



Fonte: Do autor.

A Figura 30 indica valores ótimos para porosidade, acima ou abaixo dos quais a propriedade relacionada apresenta redução. Para ambos os tratamentos térmicos investigados, a composição de 25% de fase de sacrifício possibilitou os maiores índices de porosidade para as peças conformadas. Tal fato se mostra ainda mais evidente quando se concentra a análise apenas na queima realizada a 1000°C.

Enquanto, teoricamente, partiu-se da proporcionalidade direta entre quantidade de material de sacrifício e porosidade obtida, experimentalmente, verificou-se que essa relação apresenta limites que influenciam no processamento e, conseqüentemente, nos resultados obtidos. Além de impossibilitar a obtenção de amostras com integridade após todas as etapas de conformação, algumas composições, em geral elevadas, interferem na homogeneização adequada dos pós. Mediante isso, dificuldades são estabelecidas em outras etapas do processamento, de modo que o material não fique distribuído homogêaneamente na peça conformada. Uma distribuição heterogênea pode resultar em regiões com grande compactação de ZnO, ou então, materiais de sacrificio isolados, dificilmente eliminados no processo de sinterização. Estes fatores atuam diretamente na redução da porosidade.

Com granulometria mais fina aos demais investigados, o material utilizado estabeleceu boas condições de homogeneização e possivelmente, de poros interconectados nas peças, possibilitando melhores eliminações no tratamento térmico. Tudo isso auxilia na compreensão dos motivos pelos quais a temperatura, do segundo tratamento térmico, favoreceu em alguns exemplos, a elevação da porosidade. Em temperaturas maiores, as peças possivelmente apresentaram modificações estruturais de maiores dimensões, favorecendo a interconectividade dos poros e conseqüentemente, na eliminação dos componentes orgânicos, elevando a porosidade.

Assim como colocado na avaliação da massa específica aparente, não foram verificadas alterações significativas mediante a variação da carga aplicada. As incertezas encontradas tornam os conjuntos estatisticamente semelhantes neste tipo de avaliação.

Na Tabela 7 estão os valores de absorção de água média que corroboram as discussões construídas com base na porosidade e o teor de material de sacrifício usado.

Tabela 7 - Absorção de água média (%) para peças obtidas por fase de sacrifício

Composição (% de Serragem de eucalipto)	Carga aplicada (MPa)	AA a 800°C (%)	AA a 1000°C (%)
20	60	20,27 ± 1,07	22,03 ± 5,27
	90	20,17 ± 1,22	22,28 ± 4,19
25	60	23,33 ± 2,37	26,49 ± 5,58
	90	22,79 ± 2,78	25,50 ± 1,97
30	60	21,46 ± 5,03	20,60 ± 6,62
	90	17,92 ± 8,01	20,65 ± 3,97

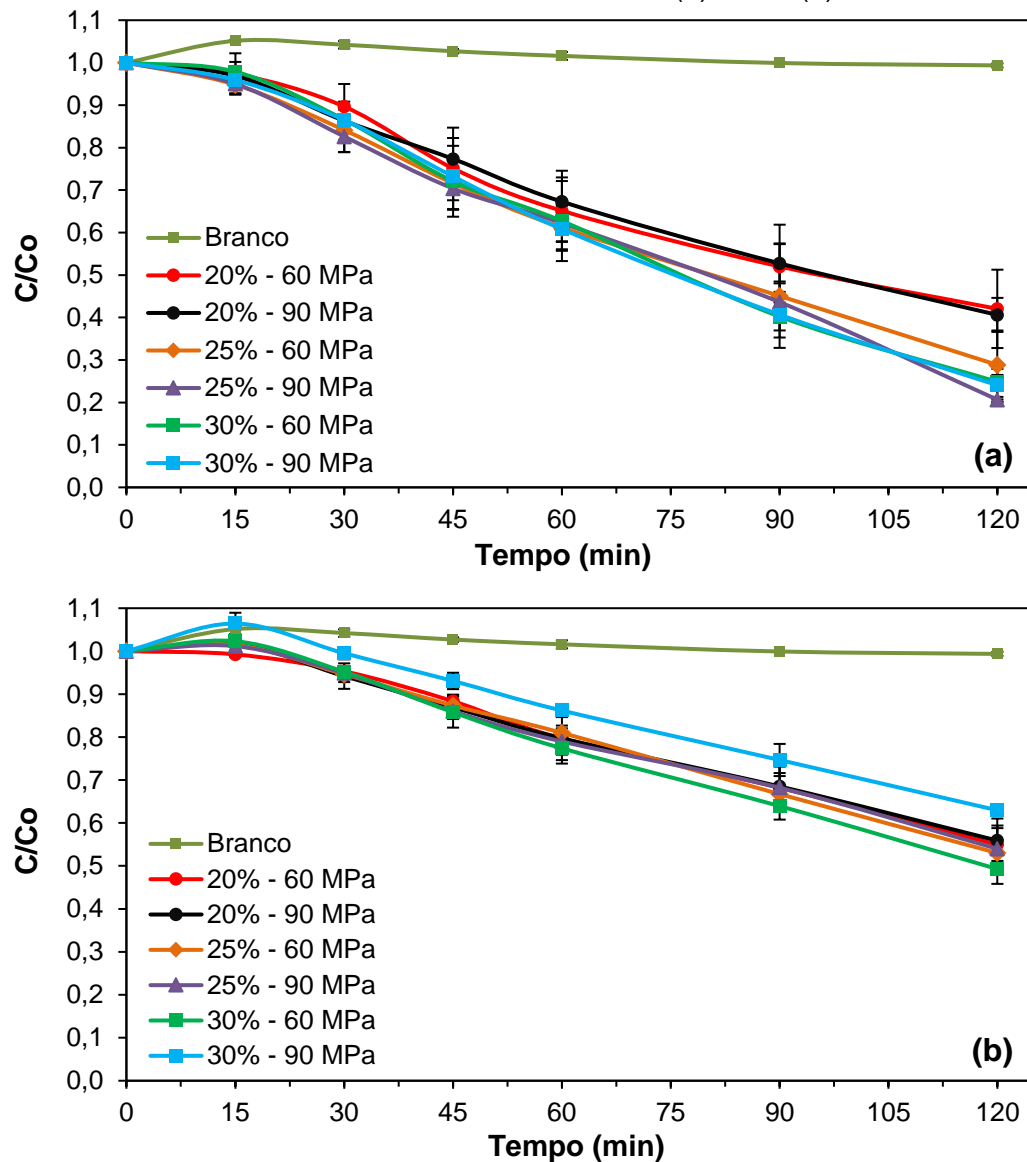
Fonte: Do autor.

As grandezas numéricas relacionadas à absorção de água comprovam que o teor de 25% de fase de sacrifício, para o material avaliado, promoveu a obtenção das melhores condições no processamento. Apesar de teores maiores terem sido avaliados, possivelmente os poros estabelecidos não se configuraram de forma interconectada, dificultando a entrada da água nas peças. Na maioria das condições estudadas, tudo isso pode ser resultado de uma baixa homogeneização do material.

Em vista do que foi apresentado, entende-se que o processamento em questão deve considerar não só a granulometria do material usado como precursor poroso, bem como sua distribuição em relação aos outros constituintes.

Assim como nos dois processamentos anteriores, as propriedades avaliadas também se relacionaram significativamente com a degradação do corante Rodamina B nos ensaios de fotocatalise. De um modo geral, maiores porosidades resultaram em maiores degradações. Na Figura 31 são encontradas as relações gráficas que permitem analisar a velocidade de mineralização do componente orgânico, quando as peças conformadas pelo Processamento C foram adotadas como catalisador.

Figura 31 - Ensaios fotocatalíticos para peças obtidas por prensagem com fase de sacrifício e tratadas termicamente à (a) 800 e (b) 1000°C.



Fonte: Do autor.

As peças produzidas pelo terceiro processamento apresentaram as maiores porcentagens de degradação em relação aos métodos A e B. Enquanto nos primeiros ensaios de fotocatalise as cerâmicas obtidas por réplica indicaram uma redução de 64,55%, composições do terceiro processamento superaram a melhor condição até então. Pela Figura 31, semelhante ao que foi encontrado nos ensaios de fotodegradação referentes a prensagem uniaxial é réplica, a variação de concentração do composto orgânico foi bem mais expressiva se comparada ao sistema onde não houve a utilização do catalisador (branco). As pequenas oscilações deste sistema sugerem que neste caso a mineralização decorrente somente da incidência da radiação UV-C foi mínima ou até mesmo inexistente.

Por outro lado, também foram encontradas respostas equivalentes aos ensaios anteriores quando avaliados os efeitos da temperatura. Amostras queimadas a 800°C reduziram mais efetivamente a concentração da Rodamina B.

Na Tabela 8 podem ser consultadas as porcentagens de degradação atingidas nos ensaios fotocatalíticos estabelecidos com as peças do terceiro processamento.

Tabela 8 - Níveis de decomposição atingidos pelas peças obtidas por prensagem uniaxial com fase de sacrifício

Composição (% de Serragem de eucalipto)	Carga aplicada (MPa)	% Degradação (peças de 800°C)	% Degradação (peças de 1000°C)
20	60	57,97	45,07
	90	59,40	44,11
25	60	71,20	46,98
	90	79,36	46,01
30	60	75,16	50,72
	90	75,95	37,05

Fonte: Do autor.

As informações organizadas na Tabela 8 mostram que, assim como o que ocorreu no Processamento A, valores distintos de carga aplicada produziram respostas semelhantes quando estabelecidas as caracterizações físicas. Em todas as condições investigadas, as porcentagens de degradação não apresentaram

variações consideráveis em razão da porosidade avaliada, decorrente da pressão de compactação. É provável que a diferença dos valores de prensagem não seja suficientemente grande para causar uma diferença grande nas microestruturas finais das peças; talvez se a diferença nos valores de compactação fosse ainda maior, tal efeito pudesse ser observado.

Por outro lado, os valores ordenados na tabela em análise reforçam as discussões construídas com base na Figura 31, indicando maior efetividade na mineralização para peças queimadas a 800°C.

Durante a caracterização física, foi encontrado que as composições intermediárias (25%) foram responsáveis pela obtenção de peças com maior porosidade. Em vista disso, como já era esperado, baseado em tudo que já foi discutido, as melhores informações da Tabela 8 estão ligadas às amostras com elevada porosidade associadas a este teor de material de sacrifício.

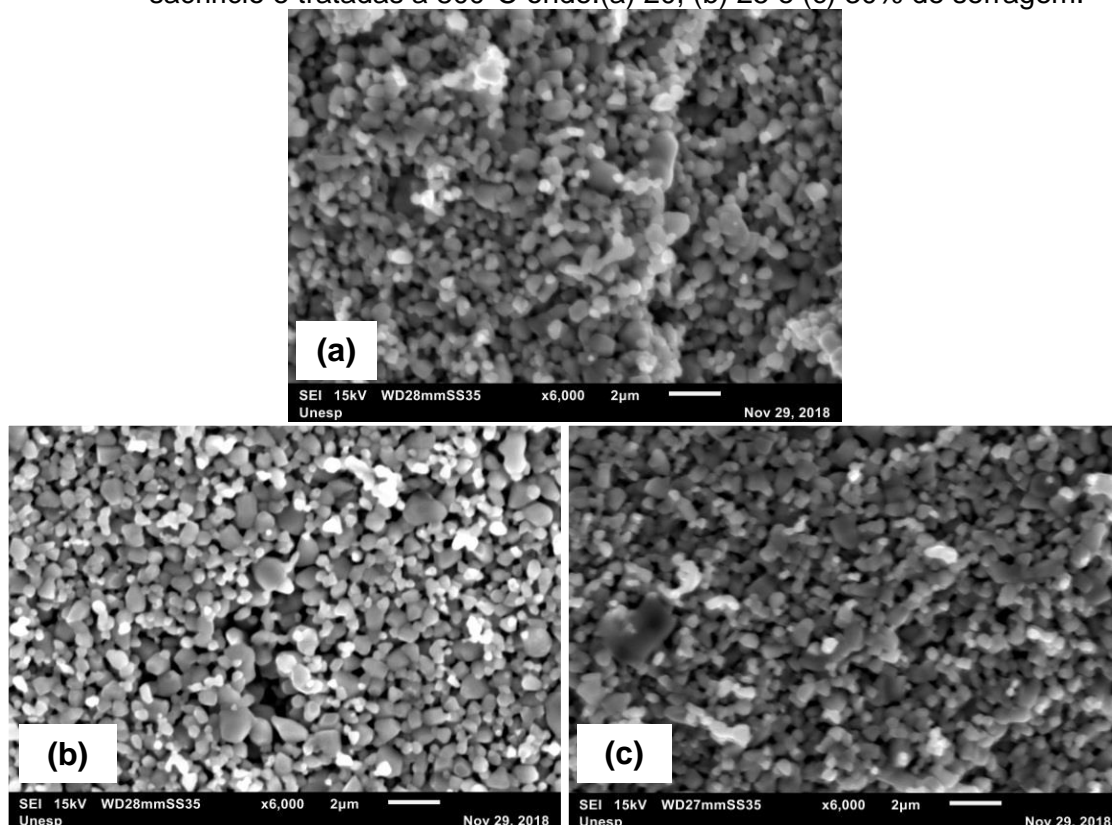
Em contrapartida, cerâmicas processadas com 30% de serragem de eucalipto apresentaram considerável fragilidade durante todo procedimento experimental. A liberação de pequenos fragmentos durante o manuseio das amostras acabou propiciando a elevação do processo de mineralização durante os ensaios fotocatalíticos, uma vez que de certa forma foi observada a elevação da área superficial. A adição de material de sacrifício pode por um lado contribuir para o alcance de porosidade, porém em compensação atinge a integridade das peças produzidas.

Assim como para os dois processamentos anteriores, as amostras obtidas pelo Processamento C também foram caracterizadas por MEV. Uma vez que não foram encontradas alterações significativas de porosidade em razão da pressão de compactação, as peças conformadas a 90 MPa foram escolhidas para tal análise.

As micrografias mostram claramente que as peças produzidas com menor quantidade de fase de sacrifício exibiram menos regiões escuras, relacionadas à ausência de óxido de zinco (vazios). Proporcionalmente, à medida que se elevou o teor do material precursor de porosidade, os vazios tornam-se mais frequentes, dado que substituem regiões que seriam ocupadas pelo ZnO. Tudo isso é responsável por acarretar os níveis de porosidade encontrados, bem como justificar o comportamento dos sistemas fotocatalíticos. Como já concluído, sistemas de maior porosidade propiciaram maior fotodegradação.

A Figura 32 indica as imagens de microscopia eletrônica para as cerâmicas queimadas a 800°C.

Figura 32 - Diferença de porosidade indicada por MEV das peças obtidas por fase de sacrifício e tratadas a 800°C onde: (a) 20, (b) 25 e (c) 30% de serragem.



Fonte: Do autor.

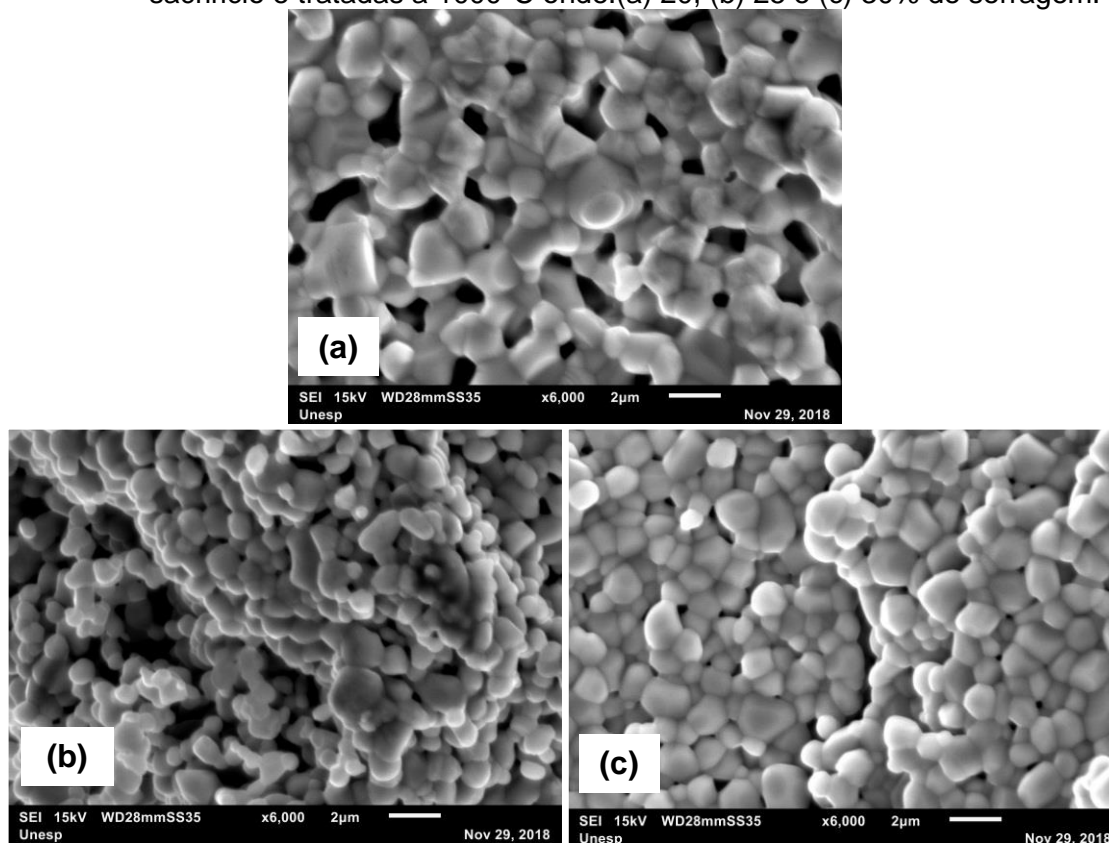
A composição com 25% apresenta homogeneidade na distribuição dos poros e conseqüentemente, ajuda a compreender porque as peças relacionadas a este teor indicaram os melhores valores em todas as propriedades avaliadas. Diferente do que foi analisado para os extremos, a composição em questão não indica regiões com ausência excessiva ou aglomerado de óxido de zinco, configurando uma porosidade adequada a mineralização do composto orgânico. Consegue-se assim, através das imagens obtidas, reforçar a importância do processo de homogeneização realizado durante a preparação dos pós.

Através da Figura 33 é possível verificar como as propriedades discutidas relacionam-se com a microestrutura para a queima realizada em 1000°C.

Em todos os casos discutidos, a elevação da temperatura provocou modificações estruturais nas peças que basicamente resumem-se na densificação, em razão do crescimento das partículas. Nas imagens das peças produzidas pelos

métodos anteriores, pode ser observado que em temperatura mais alta foi iniciado o processo de sinterização, responsável por densificar as amostras. Para o caso em discussão, os efeitos que mostram o início do processo estiveram ainda mais evidentes, como pode ser visto na figura.

Figura 33 - Avaliação do efeito da temperatura por MEV das peças obtidas por fase de sacrifício e tratadas a 1000°C onde: (a) 20, (b) 25 e (c) 30% de serragem.



Fonte: Do autor.

Além de apresentar grãos maiores, as imagens também confirmam maior empacotamento para as amostras submetidas a um maior teor de serragem de eucalipto. Como o tempo de queima foi o mesmo para todas as amostras, aquelas com menor massa de ZnO iniciaram o processo de sinterização mais rapidamente. Os efeitos que caracterizam o princípio do processo de sinterização, citados anteriormente, aparecem claramente na imagem (c) da figura. Por outro lado, na imagem (b) é possível encontrar maiores regiões associadas à porosidade, justificando informações já apresentadas na caracterização física.

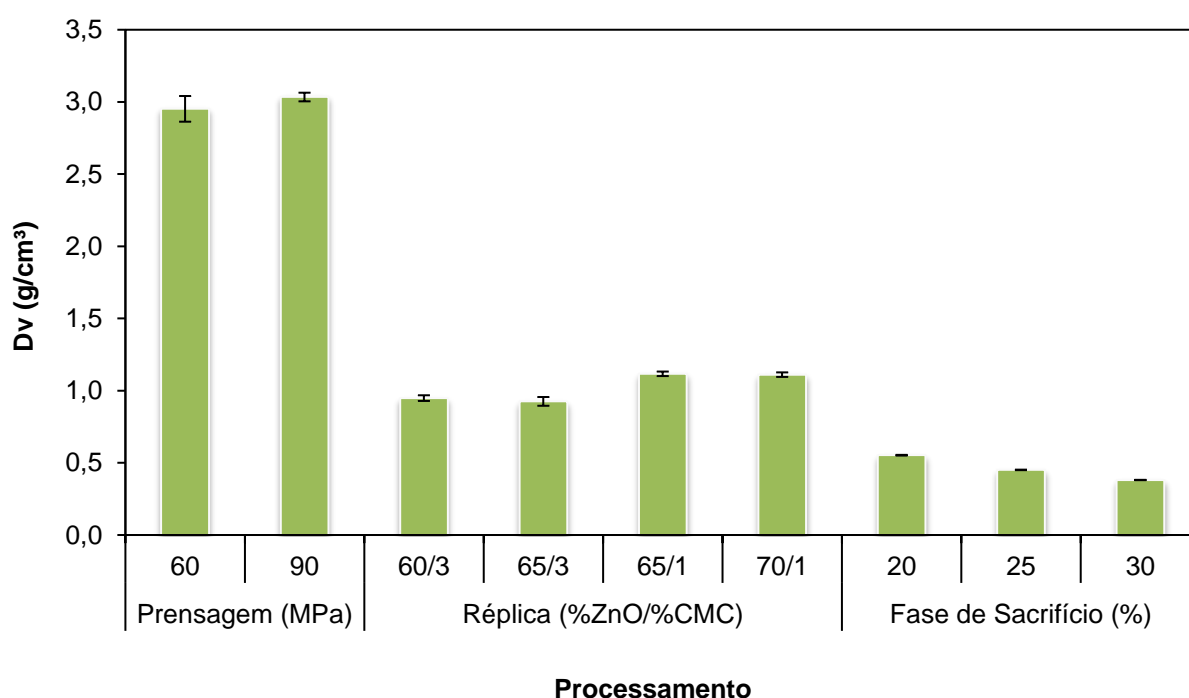
Sendo assim, amostras com 25% de serragem de eucalipto, tratadas termicamente a 800°C, configurara elevados níveis de porosidade que, conseqüentemente, revelaram os melhores índices de fotodegradação.

5.4 Análise comparativa dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de conformação

A seção anterior abordou os resultados individuais relacionados a cada processamento indicado na Metodologia. Foram destacadas as melhores condições de todas as técnicas de conformação, responsáveis por produzir peças com elevada porosidade e consideráveis níveis de densificação. O presente capítulo busca reunir e comparar todos os resultados de modo mais conciso.

Na Figura 34 observa-se os valores alcançados para a densidade a verde das peças provenientes dos três processamentos avaliados (A, B e C). A construção gráfica auxilia no entendimento geral de qual técnica possibilitou maior relação entre massa e volume, no início de cada técnica de conformação.

Figura 34 - Densidade a verde das amostras para os processamentos avaliados.



Fonte: Do autor.

A Figura 34 mostra que a prensagem sem fase de sacrifício corresponde ao processamento responsável por propiciar maior relação massa/volume antes da queima. Por outro lado, quando são incorporados materiais precursores de porosidade, a densidade passa a ser dependente do teor de material adicionado e ainda assim, a técnica fase de sacrifício estabelece os menores valores para os três

processamentos avaliados (SALLES, 2008; CABRAL, 2012; MEDEIROS, 2016). No que se refere à técnica da réplica, a relação de sólidos influencia a propriedade avaliada. Porém, análises complementares indicaram que o teor de defloculante e a reologia da barbotina, são fatores que também afetam diretamente os valores obtidos de densidade a verde.

Na Tabela 9, as densidades a verde do gráfico discutido (Figura 34) estão relacionadas com os dados de massa específica aparente (MEA), registrados após o tratamento térmico em todas as técnicas. Os valores relativos do quadro contribuem no conhecimento das condições em que foram observadas as maiores densificações dentre as técnicas avaliadas.

Tabela 9 - Densidades relativas para os três processamentos e respectivos tratamentos térmicos

Processamento	Condição	Densidade relativa (D_v/MEA) (%)		
		800°C	1000°C	
A – Prensagem	60 Mpa	75,26 ± 3,22	61,74 ± 2,55	
	90 Mpa	76,39 ± 3,65	64,15 ± 2,12	
B – Réplica	60% ZnO e 3% CMC	41,84 ± 2,57	35,77 ± 2,83	
	65% ZnO e 3% CMC	37,25 ± 3,64	36,50 ± 3,87	
	65% ZnO e 1% CMC	45,41 ± 5,01	46,23 ± 2,12	
	70% ZnO e 1% CMC	47,50 ± 1,14	42,08 ± 3,32	
C - Fase de sacrifício	60 Mpa	20% de Eucalipto	21,23 ± 0,98	21,80 ± 0,98
		25% de Eucalipto	18,79 ± 0,39	18,46 ± 0,12
		30% de Eucalipto	15,72 ± 1,36	14,61 ± 1,15
	90 Mpa	20% de Eucalipto	21,38 ± 0,58	21,79 ± 0,58
		25% de Eucalipto	18,76 ± 0,52	18,04 ± 0,34
		30% de Eucalipto	15,95 ± 0,91	14,12 ± 0,14

Fonte: Do autor.

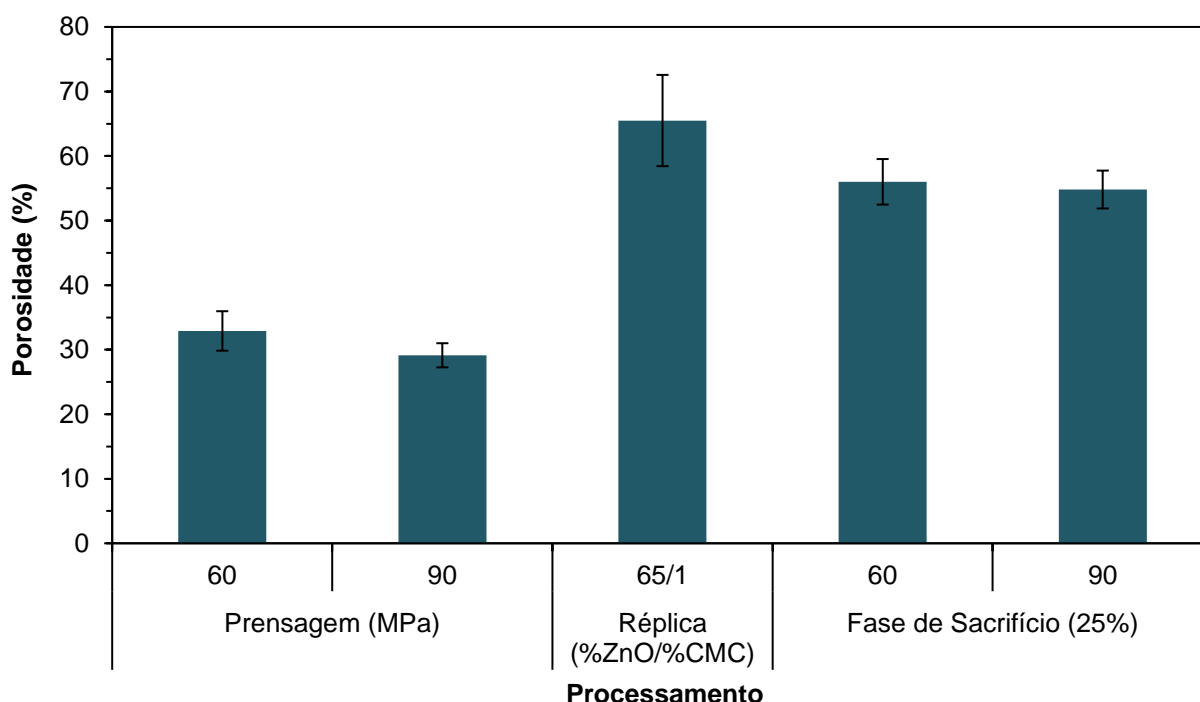
Os maiores valores de densidade após queima foram obtidos para o processamento A; que já apresentava maior densidade a verde. Com isso, o valor

da propriedade avaliada para as peças sinterizadas corresponde a grande parte da densidade adquirida antes da queima, como pode ser visualizado na tabela. Tais condições acabaram por afetar diretamente a porosidade analisada, visto que em processos com densificações mais efetivas estabelecem-se modificações estruturais que ocasionam no fechamento dos poros.

Partindo-se dos valores de densidade a verde até a densidade após queima, observa-se maior densificação para os Processamentos B e C, onde foram incorporados agentes precursores de poros. Entretanto, cabe salientar que, mesmo havendo um grau de densificação maior nesses casos, a maior densidade final foi obtida através do processamento A.

Ademais, como já abordado, a temperatura de queima foi indicada como uma das principais variáveis dos processamentos que afetou diretamente a formação e a manutenção dos poros. A densificação das peças, associada ao tratamento térmico estabelecido, relacionou-se de modo direto com a porosidade analisada. Neste sentido, o tratamento realizado a 800°C foi responsável por expor os melhores resultados com relação à propriedade em discussão, para todos os métodos de conformação. A Figura 35 reúne os melhores resultados de peças porosas encontradas para cada uma das três técnicas e queimadas a 800°C.

Figura 35 - Melhores condições de porosidade para os três processamentos avaliados.



Fonte: Do autor.

As Figuras 34 e 35 indicam que a porosidade obtida está relacionada com o tipo de processamento estabelecido. Peças mais porosas foram obtidas dos processamentos onde a densidade a verde foi menor. Para todas as situações avaliadas, amostras que apresentaram maior porosidade foram capazes de reduzir mais efetivamente a concentração inicial do corante quando investigadas as propriedades fotocatalíticas. A maior porosidade leva a uma maior exposição da superfície de contato para que ocorra a fotocatalise.

Peçanha (2018) também avaliou a produção de peças de óxido de zinco através da prensagem uniaxial. As amostras foram preparadas através de menores pressões de compactação e, ainda assim, apresentaram densidade a verde correspondente aos valores mostrados nesta pesquisa. Nos métodos promovidos pelo autor, não foi estabelecida a preparação dos pós com aditivos. Na mesma temperatura de queima, as peças, obtidas com o semicondutor puro, apresentaram porosidade e massa específica aparente de, aproximadamente, 3% e 5,5 g/cm³. Para a última propriedade, a proximidade com o valor teórico foi maior em relação ao que foi alcançado pelos processamentos desta dissertação. Na referência consultada, também não foram observadas variações nas propriedades investigadas em razão da variação da pressão de compactação e as amostras obtidas pelo mesmo processamento, aqui caracterizadas, apresentaram resultados superiores nas propriedades avaliadas.

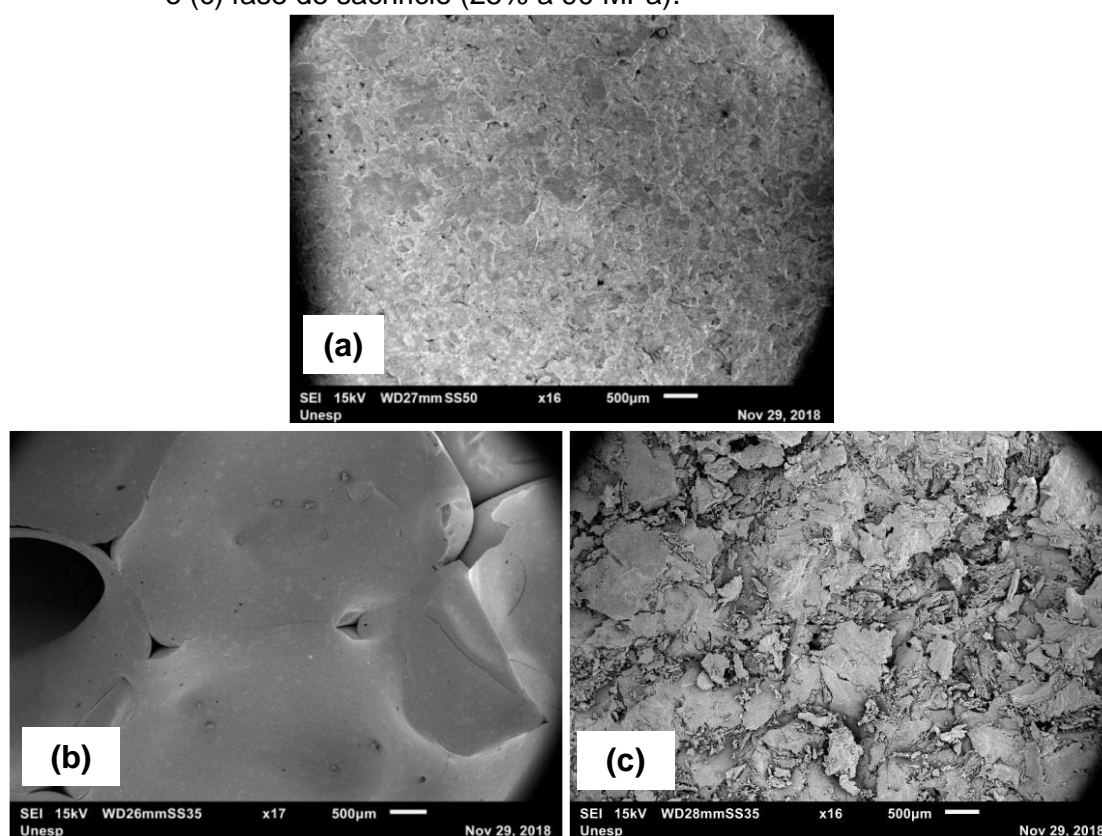
Ainda segundo Peçanha (2018), o semicondutor indicado para avaliação fotocatalítica pode ser conformado pela técnica de colagem de barbotina. Amostras foram preparadas com suspensões cerâmicas constituídas por 70% de ZnO (m/m), 30% de água (m/m) e três quantidades distintas de defloculante (6,26; 6,57 e 6,86 mg/g). Após a colagem em um molde de gesso com secagem, em temperatura ambiente, por 24 horas, foram obtidas peças com massa específica aparente em torno de 3 g/cm³. Os Processamentos B e C, aqui avaliados, possibilitaram a conformação de peças com valores relativamente menores. O trabalho apontado garantiu a produção de peças com níveis aproximados de 45% de porosidade, pela técnica de colagem de barbotina. Através de métodos distintos e outras composições de barbotina, os valores do presente estudo se mostraram superiores em relação à porosidade analisada.

Visto que as amostras obtidas pelo Processamento C apresentaram maior eficiência na mineralização da Rodamina, entende-se que o tipo de porosidade

atingida também é relevante. A Figura 36 apresenta a microscopia de exemplos de amostras obtidas pelos processamentos investigados onde, com menor aumento, é possível diferenciar as superfícies estabelecidas.

Por réplica, foram obtidas cerâmicas com superfície lisa e poros maiores. Porém, a inserção de um material de sacrifício no Processamento C possibilitou que peças com porosidade mais refinada fossem atingidas. Ao contrário da conformação por réplica, as duas prensagens produziram corpos cerâmicos com superfícies pouco lisas. Assim, ao agregar os elevados níveis de porosidade com uma superfície irregular, os melhores resultados de fotodegradação foram aqueles encontrados para o último processamento.

Figura 36 - Superfície de amostras obtidas por (a) prensagem uniaxial, (b) réplica (65/1) e (c) fase de sacrifício (25% a 90 MPa).



Fonte: Do autor.

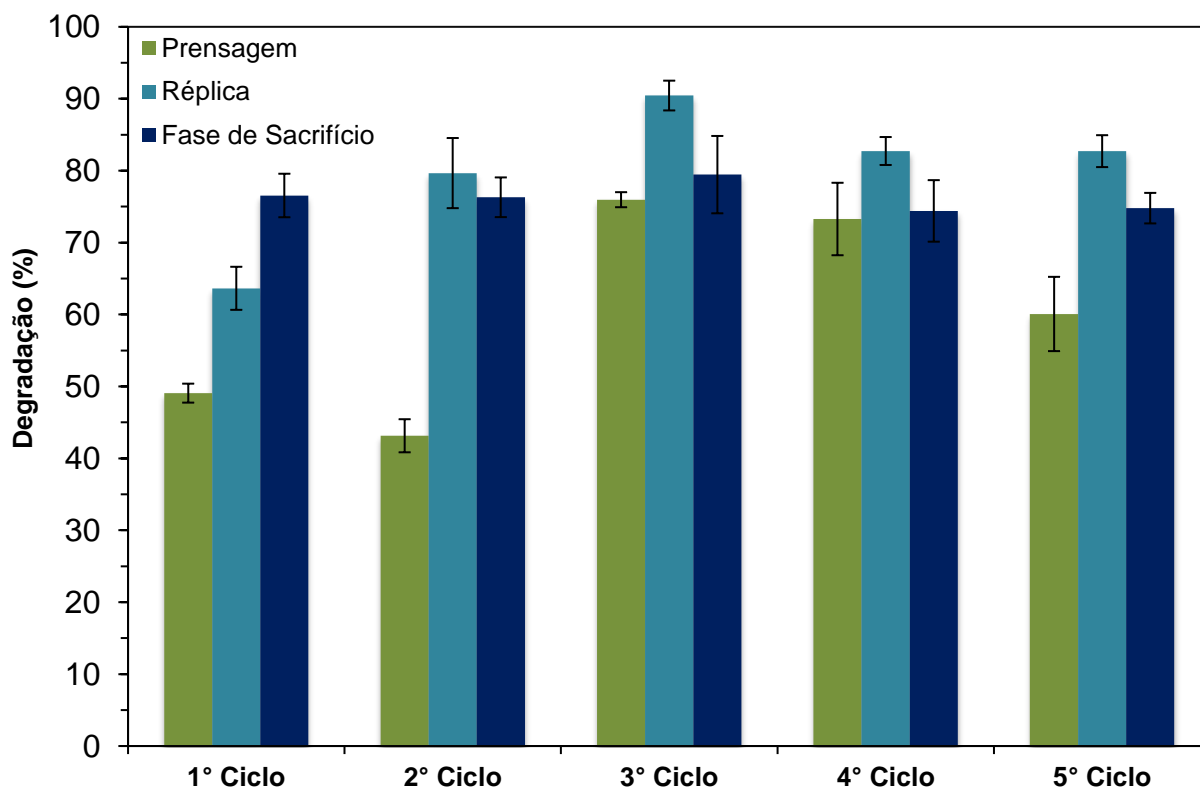
Nos ensaios de fotocatalise realizados por Peçanha (2018), a eficiência de mineralização do corante em uma solução de mesma concentração, para as peças conformadas por prensagem uniaxial, variou entre 70 e 75%. Neste caso, a eficiência das peças deste trabalho, processadas pela mesma técnica, foi inferior. Entretanto, cabe colocar que as amostras, compactadas pelo autor, foram obtidas

através de um molde com maior diâmetro de abertura. Assim, ainda que tenha sido utilizado um volume de solução ligeiramente maior, as amostras apresentaram maior área de exposição ao corante. Comprova-se assim a interferência não só da porosidade, mas também da superfície exposta ao processo de fotocatalise.

Em resumo, para o processamento A, a força utilizada na prensagem não possibilitou diferenças significativas nas propriedades avaliadas; os melhores resultados, como já apontado, foram encontrados para 800°C. Para o processamento B, a barbotina com 65% de ZnO e 1% de CMC possibilitou a obtenção de peças com elevada porosidade e bons valores de fotodegradação. E, finalmente, o processamento C apresentou como os melhores resultados, em todas as caracterizações estabelecidas, as amostras com 25% de serragem de eucalipto compactadas a 60 MPa.

Assinaladas como as amostras com propriedades físicas e respostas fotocatalíticas superiores, tais peças foram submetidas aos ciclos de fotodegradação para avaliação do reaproveitamento. A Figura 37 apresenta, graficamente, os níveis de degradação atingidos pelas peças em cada ciclo.

Figura 37 - Degradação estabelecida nos cinco ciclos de fotocatalise, realizados com as peças que apresentaram melhores resultados nas propriedades avaliadas.

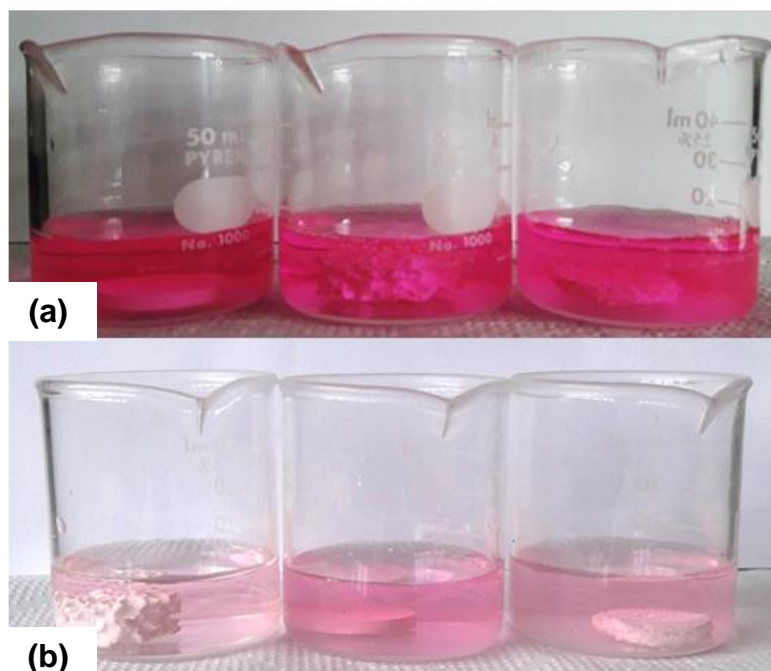


Fonte: Do autor.

É possível ainda, através da Figura 38, observar a redução da concentração do corante no último ciclo.

Em geral, todas as peças mantiveram o potencial de fotodegradação no decorrer dos ciclos, significando a possibilidade de reaproveitamento. É preciso colocar que, visualmente, foi observado que a superfície das amostras exibiu pequenas quantidades de corante adsorvido após a secagem em cada ciclo. De acordo com Gonçalves (2017), resíduos de síntese adsorvidos na superfície de um catalisador podem competir com os sítios oxidativos e prejudicar a eficiência fotocatalítica. Possivelmente, isso não afetou o processo, dado que não houve redução considerável da degradação. Além disso, verificou-se o aumento da mineralização do corante em comparação com os primeiros valores apresentados (Seções 5.1, 5.2 e 5.3). Ao contrário das amostras produzidas pelos Processamentos A e C, peças obtidas através do processamento por réplica demonstraram menor variação na eficiência fotocatalítica.

Figura 38 - Sistemas avaliados (a) antes e (b) após o 5º ciclo de fotocatalise.



Fonte: Do autor.

As porcentagens de degradação mostradas pela Figura 37 apontam uma tendência para o aumento na mineralização do corante para os três primeiros ciclos. Apesar dos valores não serem constantes, ainda são apresentadas elevadas

porcentagens de redução da concentração da Rodamina B para os outros ciclos. Comportamento semelhante foi encontrado por Ruellas et al. (2018), usando peças de ZnO processadas por colagem de barbotina. No trabalho, foi estabelecida a avaliação microestrutural das peças, antes e após o processo cíclico de fotodegradação. Foram identificadas diferenças morfológicas que permitiram inferir a ocorrência de uma lixiviação superficial nos três primeiros ciclos, justificando a melhoria de eficiência fotocatalítica. O mesmo pode ter ocorrido com as peças analisadas na Figura 37, auxiliando no aumento da degradação.

Adicionalmente, foram consideradas as massas das peças após cada ciclo realizado. Com isso, objetivou-se avaliar a perda de massa durante todo processo.

Na Tabela 10 estão organizadas as informações para cada amostra avaliada. Cabe ressaltar que os ciclos fotocatalíticos foram realizados em duplicata, e assim foram investigadas duas peças para cada processamento, identificadas como M1 e M2. Uma vez que o objetivo foi avaliar a perda de massa individual de cada amostra, não são apresentados valores médios, a fim de que os desvios não influenciem nas discussões levantadas.

Com a finalização dos ciclos, foi analisado que somente o processamento por fase de sacrifício gerou peças que revelam perdas de massa durante os ensaios de fotocatalise. A fragmentação encontrada influenciou os resultados da atividade fotocatalítica, como discutido na Seção 5.3. Em compensação, as amostras conformadas por prensagem uniaxial e réplica não indicaram variações significativas de massa.

Tabela 10 - Massas registradas por todas as peças após cada ciclo de fotocatalise

Ciclo	Prensagem Uniaxial		Réplica		Fase de Sacrifício	
	M1 (g)	M2 (g)	M1 (g)	M2 (g)	M1 (g)	M2 (g)
Massa inicial (g)	2,675	2,775	3,179	3,112	2,056	2,040
1	2,669	2,776	3,175	3,109	1,992	1,986
2	2,666	2,773	3,166	3,109	1,808	1,760
3	2,665	2,773	3,169	3,107	1,737	1,685
4	2,668	2,774	3,168	3,105	1,680	1,539
5	2,667	2,773	3,165	3,106	1,592	1,495

Fonte: Do autor.

A reutilização do material conformado foi estabelecida facilmente, uma vez que o mesmo foi retirado do meio sem a necessidade de equipamentos de separação e não foram aplicados tratamentos térmicos que poderiam atuar na remoção de possíveis quantidades de corante adsorvido. A eliminação da Rodamina residual poderia ter sido necessária, caso fosse observada a perda de eficiência fotocatalítica na avaliação por ciclos.

Enquanto pós finos de ZnO, submetidos a moagem de alta energia, promoveram a degradação praticamente completa de 50 mL de Rodamina B (5 mg/L) em 45 minutos sob radiação UVC (DIAS et al., 2016), materiais processados, pela metodologia proposta nesta pesquisa atingiram, até 91% de fotodegradação (peças conformadas por réplica no terceiro ciclo). Assim, as condições apresentadas são fortes argumentos para justificar a opção de se utilizar peças conformadas em substituição ao material na forma de pó.

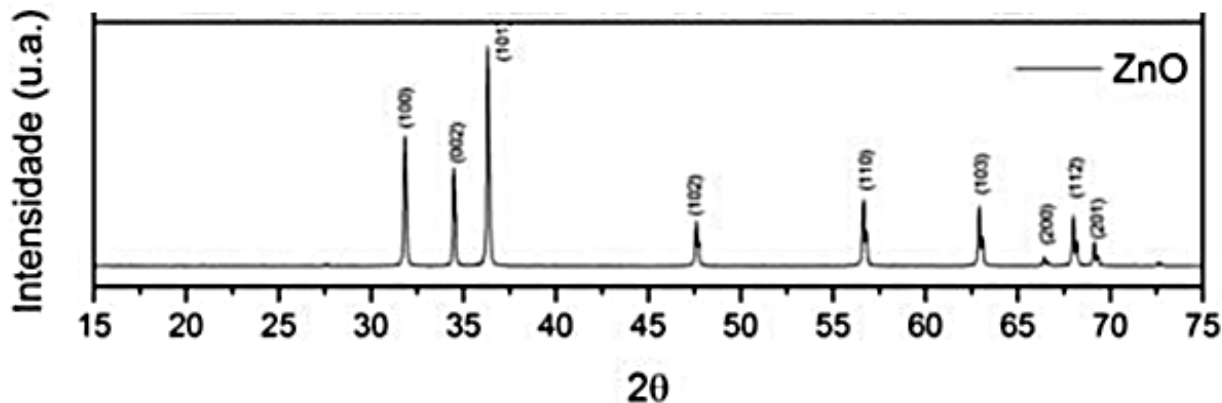
De um modo geral, as repostas das cerâmicas processadas, pelo método de réplica (Processamento B), apresentaram destaque em todos os ensaios estabelecidos. Com níveis consideráveis de porosidade, as peças foram efetivas na redução da concentração do corante e se mostraram reaproveitáveis, sem perda de massa. Uma vez que o método é simples e possibilita conformação do material em tamanhos e formas variadas, as condições testadas fortalecem as possibilidades de aplicação real, em descontaminações realizadas fora de bancada.

5.5 Caracterização dos precursores

Caracterizações do ZnO na forma de pó já haviam sido realizadas, anteriormente, em trabalhos desenvolvidos por Dias (2015) e Storion (2018). Sendo assim, dado que as matérias primas utilizadas foram as mesmas adotadas na metodologia desta pesquisa, os resultados são apresentados em sequência.

Storion (2018) verificou que a área superficial do óxido de zinco na forma de pó é de $5,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e, através dos difratogramas de Raios X, analisou a estrutura cristalina hexagonal, correspondente ao mineral Zincita ou Wurtzita. A Figura 39 apresenta o difratogramas de Raios X para a amostra de ZnO.

Figura 39 - Difratoograma de Raios X para amostra de ZnO.

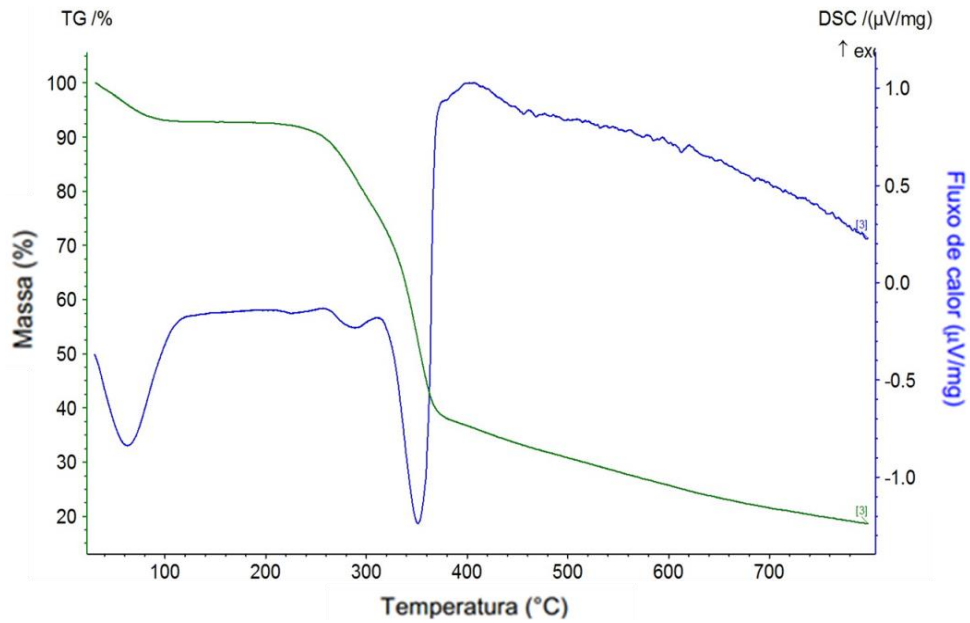


Fonte: Adaptado de Storion (2018).

De outra forma, ainda em relação ao óxido de zinco e como também verificado por Dias (2015), em análises DSC/TG não foram observados eventos físico-químicos significativos nas curvas apresentadas durante a faixa de temperatura analisada. Quando realizadas análises de FTIR, o espectro encontrado indicou bandas características das ligações entre Zn - O, concluindo que o pó utilizado estava em concordância com as informações de pureza fornecidas pelo fabricante.

A relação entre alterações de massa e temperatura, para os materiais precursores de porosidade, foi determinada por análises de DSC/TG. Para avaliações estabelecidas com a serragem de eucalipto (Figura 40), o que se verificou primeiramente foi a presença de eventos endotérmicos próximos a temperatura de 100°C. Este primeiro pico está associado a eliminação de água da amostra. Posteriormente, é observado um pico maior que se inicia próximo a temperatura de 300°C se estendendo até 400°C. Com uma variação de massa maior, o vale na curva indica a faixa de temperatura que ocorre a completa decomposição da serragem. A liberação de calor apresentada pela curva de DSC indica a total degradação térmica do material.

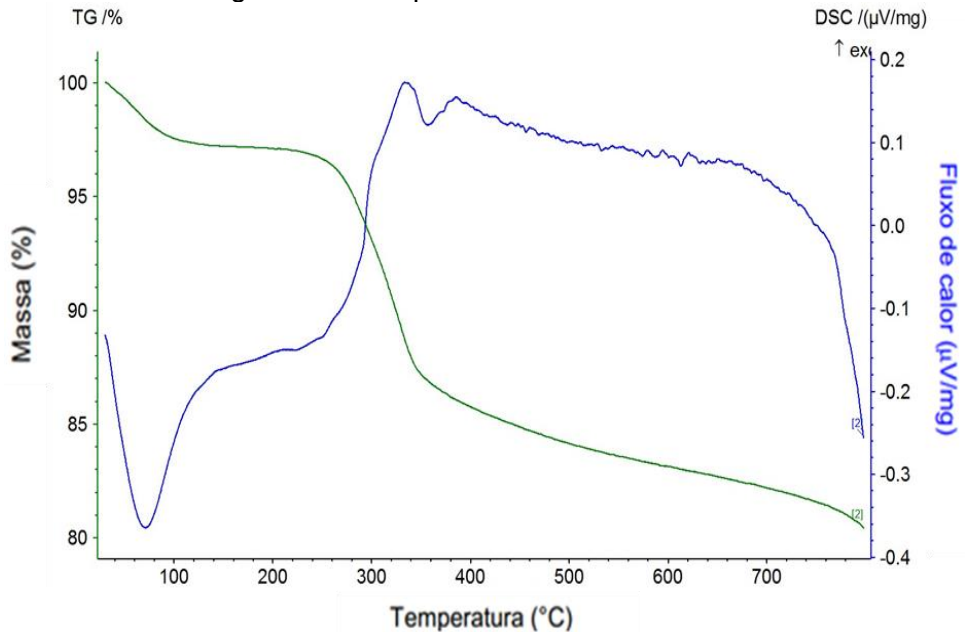
Figura 40 - Análises DSC/TG para serragem de eucalipto.



Fonte: Do autor.

Dado que o precursor poroso poderia apresentar comportamento diferente quando conformado com o ZnO, uma nova análise térmica foi preparada com o conjunto prensado. A Figura 41 apresenta a avaliação realizada para uma amostra conformada pelo último processamento estudado, com 25% de serragem. A análise comprovou que a eliminação do material orgânico incorporado seguiu os mesmos intervalos de temperatura encontrados na avaliação térmica do material isolado.

Figura 41 - Análises DSC/TG para amostra conformada com 25% de serragem de eucalipto.

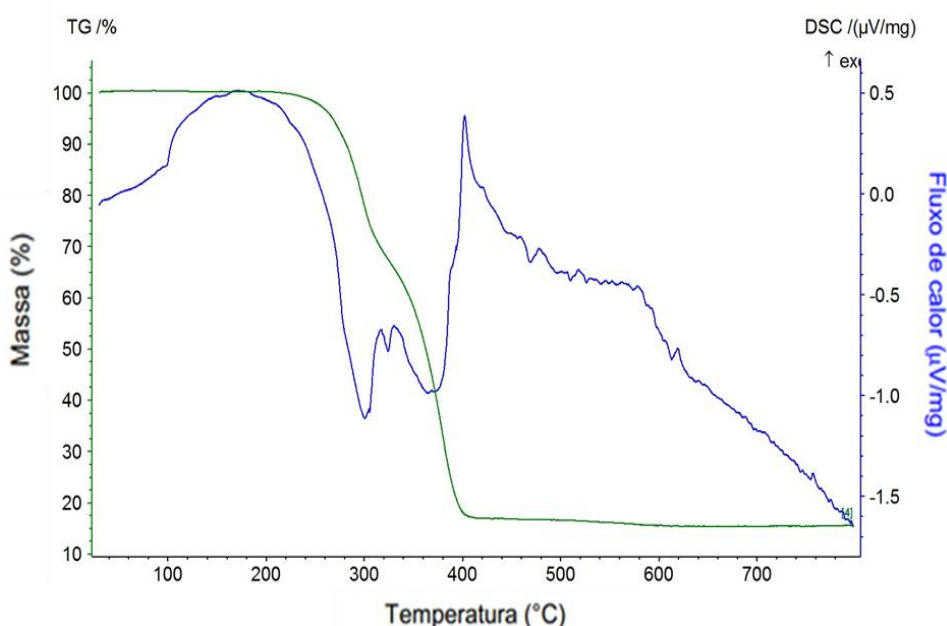


Fonte: Do autor.

Para o poliuretano, como pode ser avaliado na Figura 42, observa-se o início de uma grande perda de massa quando a temperatura atinge aproximadamente 250°C. O comportamento se estende até 400°C, quando se encerra a variação da porcentagem mássica. O perfil termogravimétrico é acompanhado pela curva de calorimetria exploratória diferencial que registra diversos picos endotérmicos relacionado a etapa de degradação do polímero. A finalização da perda de massa é marcada pelo segundo pico na temperatura de 400°C, onde ocorre a liberação do calor absorvido (pico exotérmico).

A avaliação térmica dos materiais precursores de porosidade permitiu conhecer as regiões com maior perda de massa, o que auxiliou no processo de configuração da rampa de aquecimento, visando garantir a integridade das peças.

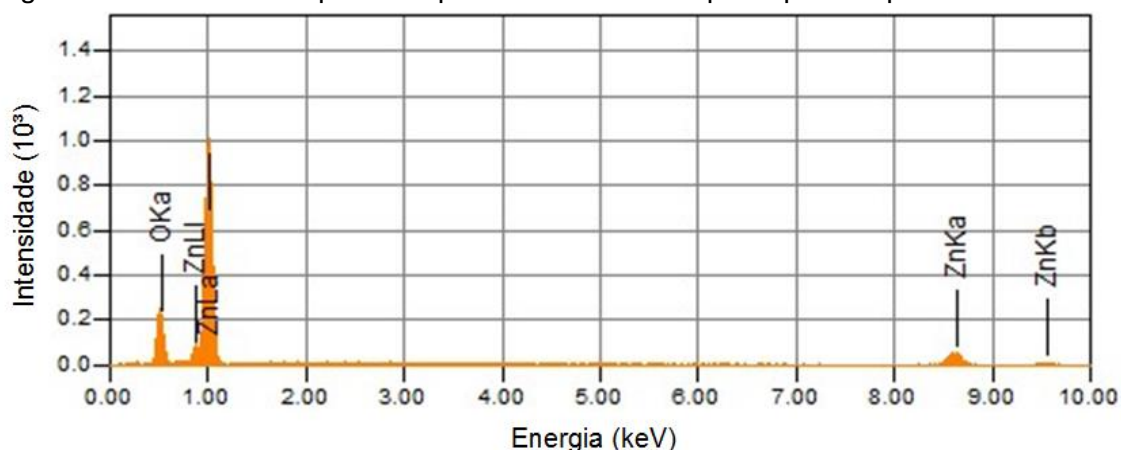
Figura 42 - Análises DSC/TG para o poliuretano usado no processamento por réplica.



Fonte: Do autor.

As microanálises realizadas por EDS confirmaram a eliminação dos componentes orgânicos adicionados nos Processamentos B e C para inclusão de porosidade. Na Figura 43, é possível verificar o espectro encontrado para uma das peças produzida por réplica e queimada a 800°C.

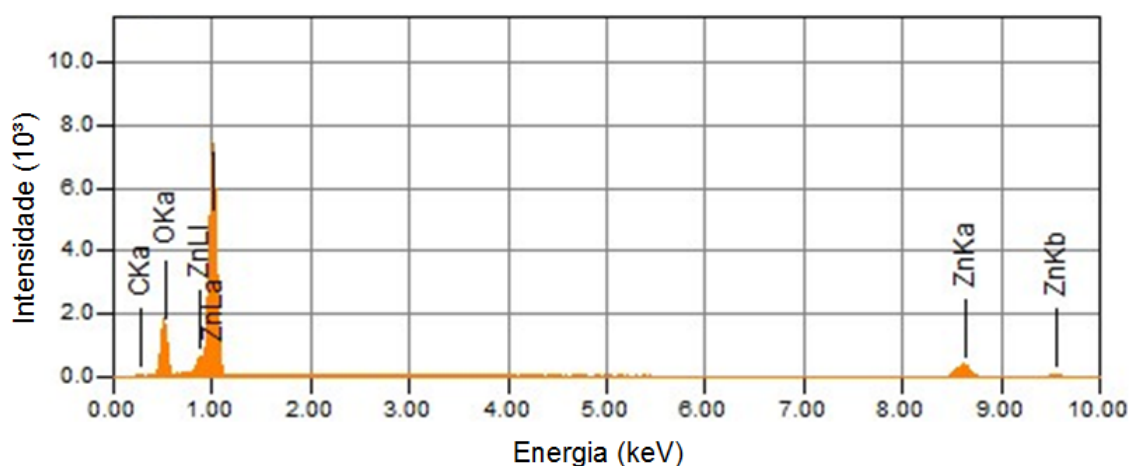
Figura 43 - Microanálise por EDS para amostra obtida por réplica e queimada a 800°C.



Fonte: Do autor.

Como mostra a Figura 43, não foram identificados outros elementos além de oxigênio e zinco, os quais constituem o semiconductor processado. Porém, a análise realizada para uma das peças obtida pelo Processamento C, revelou a presença de pequenas quantidades de carbono. A Figura 44 apresenta o espectro avaliado.

Figura 44 - Microanálise por EDS para amostra obtida por fase de sacrifício queimada a 1000°C.



Fonte: Do autor.

Enquanto na réplica o poliuretano constituiu uma única fase onde o semiconductor foi impregnado, na técnica fase de sacrifício, o precursor de porosidade se resumiu em múltiplas partículas homogêneas com o óxido de zinco. Assim, a eliminação total pode ter sido comprometida em razão do possível isolamento da serragem em meio ao óxido. A temperatura mais elevada não foi suficiente para degradação total do componente orgânico adicionado.

6 CONCLUSÕES

As técnicas de processamento aqui investigadas possibilitaram a obtenção de cerâmicas porosas de Óxido de Zinco e, além disso, através das caracterizações estabelecidas, foi possível identificar quais parâmetros devem ser considerados na conformação de amostras com elevada porosidade. Em geral, temperatura, viscosidade e granulometria são fatores citados como as principais variáveis a serem reguladas nos três processamentos estudados.

Peças produzidas por prensagem uniaxial apresentaram grande variação em suas propriedades a partir da elevação da temperatura. Por este processamento, verificou-se que amostras cuja densidade a verde se mostrou elevada, acarretaram em corpos cerâmicos com baixa porosidade decorrente do processo de densificação. Os melhores resultados foram encontrados para corpos queimados a 800°C.

Em contrapartida, ao avaliar as características da técnica de réplica, foi verificado que a produção de barbotinas sem a incorporação de aditivos, não possibilitou a obtenção de peças com integridade após o tratamento térmico. Com isso, foi encontrada a melhor condição, onde se equilibrou o teor de aditivos e óxido de zinco utilizado. Soluções com viscosidades adequadas recobriram a esponja polimérica mais efetivamente, e possibilitaram a obtenção de peças com integridade após a queima. Após a avaliação fotocatalítica e guiando-se por valores encontrados na caracterização física das peças, foi verificado que a composição com 65% de óxido e 1 % de CMC, acarretou nos melhores resultados para a técnica em questão.

Ainda, foi identificado que a escolha dos materiais para compor uma fase de sacrifício no terceiro processamento deve levar em consideração não só a granulometria dos materiais, mas também a qualidade do processo de homogeneização. Teores muito elevados de material de sacrifício dificultaram a distribuição dos pós e afetando a porosidade resultante. De um modo geral, a composição de 25% de serragem de eucalipto resultou em elevados níveis de porosidade que posteriormente associaram-se a bons resultados de fotodegradação.

A caracterização microestrutural das peças confirmou as discussões estabelecidas inicialmente, e pôde ainda comprovar que a porosidade elevada influencia positivamente na degradação do corante Rodamina B.

O estabelecimento de ciclos de fotocatalise, realizado com peças melhor avaliadas em cada processamento, comprovou a reutilização de todas as amostras conformadas. Não foi observada a perda de atividade fotocatalítica na reaplicação do material. No entanto, confirmou-se a perda de massa de corpos produzidos pelo Processamento C. Assim, considerando todas as avaliações iniciais, conjuntamente, com análise comparativa, evidencia-se que o segundo processamento (réplica) destacou-se em todos os ensaios promovidos.

Em consequência de tudo que foi discutido, o presente trabalho pode ser indicado como importante estudo na busca pelo melhoramento das técnicas que utilizam a fotocatalise para descontaminação orgânica. À medida que se tem interesse na produção de cerâmicas porosas de óxido de zinco, com melhor aplicabilidade e reprodutibilidade, os resultados aqui apresentados podem ser usados como referência.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando aprimorar os resultados aqui apresentados e estender o desenvolvimento da aplicação investigada, através das técnicas discutidas, sugere-se:

- MEV após os ciclos fotocatalíticos para comprovação da lavagem superficial citada na literatura;
- FTIR para avaliação de corante adsorvido na superfície após os ensaios de fotocatalise;
- Preparação das amostras em dimensões em conformidade com a norma para realização de ensaio de compressão diametral;
- Realizar o estudo cinético da degradação fotocatalítica do corante promovida pelas peças produzidas.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Setor têxtil e de confecção brasileiro fecha 2017 com crescimento**. 2017. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/noticias/setor-textil-e-de-confeccao-brasileiro-fecha-2017-com-crescimento>>. Acesso em set. 2018
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 1995.
- AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, v.92, n.3, p.311-330, 2011.
- AHN, Y. U. et al. Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcination temperature. **Mater. Lett**, v.577, p. 4660-4666, 2003.
- ALBERO, J. L. A. **A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde**. Instituto de Tecnologia Cerâmica. Universidad de Valência, 2000.
- ALEIXO DA SILVA, D. et al. Caracterização de biomassas para a briquetagem. **Floresta**, v. 45, n. 4, p. 713-722, 2015.
- ALMEIDA E SILVA, E. S. C. et al. Equilíbrio de adsorção do corante Rodamina B em carvão ativado obtido dos resíduos do coco verde. **The Journal of Engineering and Sciences**, v. 3, n.8, p. 1051-1058, 2017.
- ANDRELLO, A. C.; TOGINHO FILHO, D. O. **Catálogo de Experimentos do Laboratório Integrado de Física Geral**. Departamento de Física Universidade Estadual de Londrina. 2009.
- ANEZIRIS, C. G.; SCHÄRFL, W.; ULLRICH, B. Microstructure evaluation of Al₂O₃ ceramics with Mg-PSZ- and TiO₂- additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3191-3199, 2007.
- ANTONOPOULOU, M. et al. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v.53, p. 215-234, 2014.
- ARAUJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n.2, p. 387-402, 2016.

ARAÚJO, L. R. P.; DUTRA, R. P. S. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v.48, p. 223-230, 2002.

ARGÜELLO, V. M. **Obtenção e caracterização de espumas cerâmicas de alumina para uso como queimadores radiantes**. 2009. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

BEZERRA, P. C. S. et al. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Pure and N-, B-, or A- Doped TiO₂. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n.9, p. 1788 - 1802, 2017.

BRITES, F. F; MACHADO, N. R. C; SANTANA, V. S. Effect of support on the photocatalytic degradation of textile effluents using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic degradation of textile dye. **Topics in Catalysis**, v.54, n.1, p. 264-269, 2011.

BRUNETTI, F. **Mecânica dos fluidos**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

BÜRGER, T. S. **Desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise**. 2011. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CABRAL, S. C. **Sinterização de compósitos super abrasivos no sistema TiB₂-AlN assistido por altas pressões e altas temperaturas**. 2012. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes, 2012.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A.M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quim. Nova**, v. 32, n.9, p.2423-2428, 2009.

CHICATTO J. A. et al. Decolorization of textile industry wastewater in solid state fermentation with Peach-Palm (*Bactris gasipaes*) residue. **Brazilian Journal of Biology**, v.78, n.4, 2018.

DHARA, S. BHARGAVA, P. A simple direct casting route to ceramic foams. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 10, p. 1645-1650, 2003.

DIAS, J. A. **Avaliação fotocatalítica de partículas semicondutoras baseadas em óxidos de zinco e cobalto obtidas por moagem de alta energia**. 2015. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2015.

DIAS, J. A. et al. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye through zinc oxide obtained by higher energy milling. **Materials Science Forum**, v. 881, p. 398-403, 2016.

DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. Clemson, SC: Dinger Ceramic Consulting Services, 2002.

FERREIRA, B. R.V. et al. Fragmentation reactions of Rhodamine B and 6G as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 136-142, 2016.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.93, n.1, p.341-357, 1993.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p.37-38, 1972.

GALDINO, A. G. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. 2003. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

GAYA, U. I. **Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

GIRALDI, T. R. et al. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, v. 62, p.345-350, 2016.

GOMES, C. M. **Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas**. 2004, 127f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

GONÇALVES, P. **Síntese de materiais à base de TiO₂, ZnO e SiO₂: tratamento de áreas degradadas e efluentes**. 2017. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2017.

GONÇALVES, P. et al. Evaluation of the photocatalytic potential of TiO₂ and ZnO obtained by different wet chemical methods. **Materials Research**, v. 20, p. 181-189, 2017.

HE, Z. et al. Microwave photocatalytic degradation of Rhodamine B using TiO₂ supported on activated carbon: Mechanism implication. **Journal of Environmental Sciences**, v.21, n.2, p.268-272, 2009.

HOU et al. Degradation of Rhodamine B by Fe (O) - based Fenton process with H₂O₂. **Chemosphere**, v. 83, n.9, p. 1279-1283.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru, 2011.

KIM, Y. M.; KIM, S. H. Processing of closed-cell silicon oxycarbide foams from a preceramic polymer. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5647-5652, 2004.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2015.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v.95, n.3, p. 735-758, 1995.

LOPES, O. F. et al. Alto desempenho fotocatalítico do Sn (OH)₆ na degradação da Rodamina B. In: WORKSHOP DE TECNOLOGIA, 7, 2013, São Carlos. **Anais...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2013. p.389-391.

MACHADO, C. M. **Análise do efeito de adição do marcador Rodamina B em propriedades mecânicas de sistemas adesivos não simplificados**. 2014. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo, Bauru, 2014.

MACOSKO, C. W. **Rheology: principles, measurements and applications**. New York: Wiley-VCH, 1994.

MALUF, N. E. C. **Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de TiO₂/α-Fe₂O₃**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru, 2016.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, p. 810-815, 2010.

MARÇAL, R. L. S. B. **Combinação de "Freeze Casting" e colagem por barbotina para produção de alumina densa/porosa**. 2014. 96f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2014.

MATHIAS, T. R. S. et al. Rheological evaluation of different commercial yoghurts. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.16, n.1. p. 12-20, 2013.

MATSUZAWA, S. et al. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 39-45, 2008.

MAYRINCK, C. et al. Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Virtual Química**. v. 6, p. 1185-1204, 2014.

MEDEIROS, S. G. **Processamento de compósitos Ni-NbC e Ni-WC pelas técnicas de moagem de alta energia e granulação em tambor**. 2016. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MORAES, G.G. **Produção e caracterização de espuma cerâmica obtida a partir de lodo de anodização de alumínio**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

NAKAMURA, L. K. **Atividade fotocatalítica de filmes nanoestruturados de dióxido de titânio incorporados com nanopartículas de metais nobres**. 2012. 276f. Tese (Doutorado em Ciências) - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

NUNES DA SILVA, M. **Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre**. 2015.147 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015

ORTEGA, F. S. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” (Mechanical properties of ceramic foams produced by gelcasting). **Cerâmica**. v. 49, n. 309, p. 01- 05, 2003.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n.4, p. 041301/1-041301/103, 2005.

PAULINO, T. R. S.; ARAUJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n.3, p. 347-352, 2015.

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

PENG, H. X. et al. Microstructure of ceramic foams. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 7, p.807- 813, 2000.

PIPI, A. et al. Photocatalytic activity and RNO dye degradation of nitrogen-doped TiO_2 prepared by ionothermal synthesis. **Materials Research**, v. 20, n.3, p.628 - 638, 2017

PIZATO, E. *et al.* Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia theobromae* MMPI. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n.5, 2017.

POZZO, R. L. et al. Towards a precise assessment of the performance of supported photocatalysts for water detoxification processes. **Catal Today**, v.54, p.143-157, 1999.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. Universidade Federal de São Carlos. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

ROSA DA SILVA, A. D. **Obtenção de cerâmicas porosas de alumina-zircônia pelo método da réplica recobertas com fosfato de cálcio**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Faculdade de Zootecnia de Engenharia de Alimentos. Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

RUELLAS, T. M. O. et al. Photodegradation of Rhodamine B catalyzed by ZnO pellets. **Cerâmica**, 2018.

SAKKA, Y.; et al. Fabrication of porous ceramics with controlled pore size by colloidal processing. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.6, p. 915-920, 2005.

SALLES, M. C. F. **Fabricação de compósitos com matriz de alumina reforçada com whiskers de mulita**. 2008. 91f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2008.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos teóricos e práticos**. Rio de Janeiro: Artliber, 2006.

SECCO, M. R. **Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. 2015. 70f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015

SEITZ, H.; RIEDER, W.; IRSEN, V. Three-dimensional printing of porous ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research Pat B: Applied Biomaterials**, v. 74B, n.2, p. 782-788, 2005.

SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerization of Organic Monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, 1999.

SHASHANK, S. K. et al. Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND DEVELOPMENT, 2, 2011. Singapore. **Proceedings...** Singapore: International Association of Computer Science, 2011. p. 271-275.

SOLTOVSKI, R.; KAWAMOTO, W. M. Estudo da formação de poros em estrutura de vidro reciclado e sinterizado pela adição de Cloreto de Sódio (NaCl) possibilitando o desenvolvimento de um meio filtrante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 7, 2017. Ponta Grossa. **Anais...** Ponta Grossa: Associação Paranaense de Engenharia de Produção, 2017.

STORION, A. G. **Nanopartículas de TiO₂:WO₃ e ZnO obtidas pela utilização de moinho vibratório: caracterização e propriedades fotocatalíticas**. 2018. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, 2006.

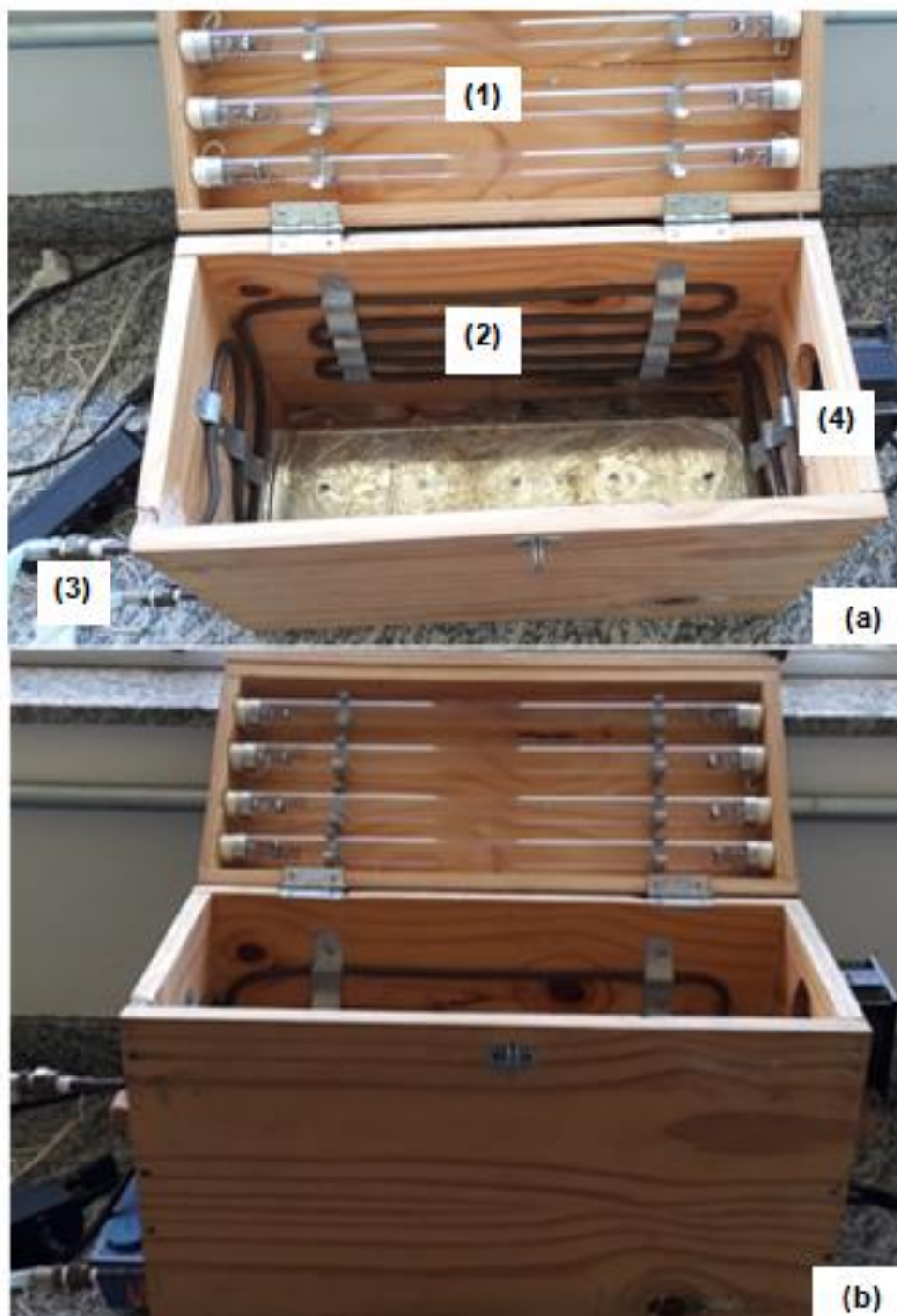
VIEIRA, M. S. **Deposição de filmes de ZnO sobre substrato de Si via implantação iônica por imersão em plasma e deposição**. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da Teoria de Erros**, volume único, 2.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v.7, n.6, p. 26-33, 2004.

YANG, H. Y.; YANG, S. F.; CHI, X. P. Fine ceramic lattices prepared by extrusion free forming. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 79 B, n. 1, p.116-121, 2006.

APÊNDICE A - Reator utilizado nos ensaios fotocatalíticos, onde (a) vista superior e (b) vista frontal.



Como apontado no texto, a câmara de degradação é constituída de madeira, quatro lâmpadas de vapor de mercúrio (1) e um sistema de refrigeração com água circulante em serpentina de cobre (2). Entrada e saída em (3). O reator apresenta ainda, um ventilador lateral direito com 1,4 W (4).