

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL-MG
CAMPUS POÇOS DE CALDAS
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

LUIZ OTAVIO OTTONICAR PEÇANHA

**OBTENÇÃO DE ZnO NA FORMA DE PEÇAS PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

Poços De Caldas/MG

2018

LUIZ OTAVIO OTTONICAR PEÇANHA

**OBTENÇÃO DE ZnO NA FORMA DE PEÇAS PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

Dissertação de mestrado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.
Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientadora: Tânia Regina Giraldi
Coorientadora: Sylma Carvalho Maestrelli

Poços de Caldas/MG

2018

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

P522o Peçanha, Luiz Otavio Ottonicar.
Obtenção de ZnO na forma de peças para aplicação em
fotocatálise / Luiz Otavio Ottonicar Peçanha. -- Poços de Caldas/MG,
2018.
85 f. –

Orientador(a): Tânia Regina Girdi.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Rodamina B. 3. Fotocatálise. I. Girdi, Tânia
Regina. II. Título.

CDD – 620.11

LUIZ OTAVIO OTTONICAR PEÇANHA

**OBTENÇÃO DE ZnO NA FORMA DE PEÇAS PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE**

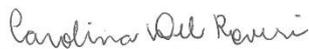
A banca examinadora abaixo-assinada,
aprova a Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção de título de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais
pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 26/07/2018



Prof.ª Tania Regina Girdi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof.ª Carolina del Roveri

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof.º Osmando Ferreira Lopes

Instituição: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Luiz e Conceição por todo o apoio, incentivo e suporte durante toda essa jornada.

À minha namorada Lívia pelo apoio, incentivo e companheirismo.

À minha orientadora Tania, por mostrar o caminho durante todo o presente trabalho, e pela oportunidade e ensinamentos.

À minha coorientadora Sylma pelo suporte dado a esse trabalho.

À banca examinadora pelo interesse, consideração e disponibilidade.

Ao professor Alfeu por emprestar o moinho de alta energia.

À professora Carolina pelo auxílio na obtenção da curva de defloculação.

Aos professores pelos ensinamentos e contribuições no trabalho.

À Thamara e ao Gustavo, colegas de laboratório, pela parceria.

À Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, e seus integrantes pela oportunidade e estrutura fornecida para a realização do presente trabalho.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária de São Carlos e seus integrantes, pela valorosa contribuição para a realização do presente trabalho.

Aos amigos, pelo apoio, companhia e incentivo.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A fotocatalise é uma promissora alternativa para a descontaminação de efluentes contendo corantes. No entanto, são necessários esforços no sentido da imobilização dos catalisadores que permita a sua retirada do meio e reutilização. Fotocatalisadores a base de ZnO imobilizados foram obtidos pelos métodos de prensagem (variando-se a pressão de compactação) e por colagem de barbotina (variando-se a concentração de defloculante), com tratamento térmico a 800 °C. As amostras obtidas foram caracterizadas por porosidade aparente, densidade aparente, difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades físicas e estruturais das peças estão diretamente correlacionadas com o método de conformação. Os desempenhos fotocatalíticos das amostras foram atestados pela degradação de soluções de 5 a 50 mg/L de Rodamina B (RB) sob radiação UVC. As amostras obtidas por colagem apresentaram constante de velocidade de reação entre $1,68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $1,87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, enquanto as amostras prensadas apresentaram constantes de velocidade entre $9,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $1,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Assim, as amostras obtidas por colagem apresentaram melhor desempenho fotocatalítico em relação às amostras prensadas, o que pode ser justificado pela diferença de porosidade aparente entre elas. Por meio da realização de múltiplos ciclos de degradação fotocatalítica pôde-se verificar que as amostras obtidas por colagem apresentaram estabilidade de desempenho fotocatalítico, enquanto as amostras prensadas demonstraram perda de eficiência fotocatalítica a partir do terceiro ciclo. Ao variar a concentração do corante, verificou-se que a quantidade de corante degradada aumentou com o aumento da concentração inicial de corante até a concentração ótima de 40 mg/L para as amostras prensadas e 30 mg/L para as amostras obtidas por colagem de barbotina.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Descontaminação. Reuso.

ABSTRACT

Photocatalysis is a promising alternative to decontamination of wastewater containing dyes. However, efforts are necessary in direction of catalyst immobilization that allow its removal from the media and reuse. ZnO based photocatalysts were obtained by pressing (by applying different pressures) and slip casting (by using different deflocculant concentration), with heat treatment at 800 °C. The obtained samples were characterized by apparent porosity, apparent density, x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The physical and structural properties of the samples are directly correlated with the conformation method. The samples photocatalytic performance were attested by the photocatalytic degradation of 5 to 50 mg/L Rhodamine B (RB) solution under UVC radiation. The samples obtained by slip casting showed reaction rate constant between $1,68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ and $1,87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, while the pressed samples showed reaction rate constant between $9,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and $1,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Thus, the samples obtained by slip casting showed better photocatalytic performance in relation to the pressed samples, which can be justified by the difference of apparent porosity between them. By means of undergoing multiple degradation cycles it could be verified that the samples obtained by slip casting show stability in regards of photocatalytic performance, while the pressed samples had a performance decrease after the third cycle. By varying the dye concentration, it was observed that the produced samples showed loss in discoloration efficiency with initial dye concentration increase, although the amount of degraded dye increased with initial dye concentration increase until the optimal concentration of 40 mg/L for pressed samples and 30 mg/L for samples obtained by slip casting.

Keywords: Zinc oxide. Decontamination. Reuse.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema da geração de radicais em um semicondutor através da excitação por luz ($h\nu$).	16
Figura 2 - Estrutura molecular da RB.	20
Figura 3 - Espectro de absorção (em azul) e de emissão (em vermelho) da RB. O máximo de absorção ocorre em 554 nm, enquanto o de emissão ocorre em 576 nm.	20
Figura 4 - Modelo das estruturas do ZnO, sendo (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco (cúbica), e (c) wurtzita (hexagonal).	21
Figura 5 - Representação da dupla camada de uma partícula com superfície positiva.	26
Figura 6 - Representação da estabilização estérica.....	27
Figura 7 - Representação da estrutura química do poliacrilato de amônio.	27
Figura 8 - Processo de colagem de barbotina. a) Molde de gesso utilizado na colagem. b) Preenchimento do molde com barbotina. c) Formação da peça por diferença de pressão. d) Desmoldagem da peça.	28
Figura 9 - Representação das etapas de Prensagem. a) O molde é preenchido com o pó. b) O pó é prensado pelo pistão, dando forma à peça. c) Há a inversão dos pistões. d) A peça recém-formada é removida.....	30
Figura 10 - Representação de tratamentos térmicos, onde pode haver duas formas de estrutura. Na imagem, L_0 representa o comprimento inicial, enquanto ΔL representa a variação de comprimento apresentado após a sinterização.....	31
Figura 11 - Processo de densificação e processo de engrossamento que podem ocorrer durante o tratamento térmico. No processo de densificação geralmente ocorre a diminuição do tamanho da peça, enquanto no processo de formação de pescoço a porosidade é praticamente mantida.	32

Figura 12 - Aparato utilizado para medir a massa submersa das amostras. Neste aparato, apenas a haste que contém o suporte para a amostra está em contato com a balança.....	37
Figura 13 - Câmara de degradação utilizada nos experimentos. (a) Vista exterior da câmara de degradação. (b) Posicionamento das amostras dentro da câmara de degradação para a realização dos ensaios fotocatalíticos....	40
Figura 14 - Curva de defloculação a 25 °C da barbotina.....	42
Figura 15 - Imagens das amostras produzidas por prensagem e por colagem de barbotinas, representadas pela P2 e C2 respectivamente.	43
Figura 16 - Retração diametral apresentada pelas amostras após a queima.	45
Figura 17 - Densidade aparente das amostras produzidas por prensagem e colagem após a queima, e a densidade teórica do ZnO.	46
Figura 18 - Porosidade aparente das amostras produzidas por prensagem e colagem, após a queima.....	47
Figura 19 - Difração de raios X das peças produzidas por (a) prensagem e (b) colagem.	49
Figura 20 - Análise termogravimétrica das peças produzidas por (a) prensagem e (b) colagem.	50
Figura 21 - Espectros de FTIR das amostras P2 e C2, e do dispersante Disperlan L.A.	51
Figura 22 - Superfície das amostras (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) C1, (e) C2, e (f) C3 com aumento de 10000 vezes. Destaque para grãos achatados e formação de pescoço nas amostras prensadas, e para os poros das amostras obtidas por colagem.....	52
Figura 23 - Superfície de fratura das amostras (a) P2 e (b) C2 com aumento de 5000 vezes, na qual é possível notar a diferença entre os tamanhos de grãos das amostras prensadas para as obtidas por colagem de barbotina.....	54
Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis da solução de RB e o perfil de decaimento do espectro durante a fotocatalise.....	55

Figura 25 - Evolução da concentração relativa da RB em função do tempo de irradiação.	56
Figura 26 - Ajuste de cinética de primeira ordem da degradação fotocatalítica da RB promovida pelas amostras produzidas.	58
Figura 27 - Ciclos de degradação fotocatalítica de RB das amostras P2 e C2	59
Figura 28 - Comparação do FTIR antes e depois da fotocatalise e após o tratamento térmico das amostra (a) P2 e (b) C2 com o FTIR da RB.	60
Figura 29 - Superfície da amostra P2 (a) antes e (b) depois da fotocatalise. Observe-se que a morfologia da superfície da amostra praticamente não é alterada após a fotocatalise.	62
Figura 30 - Superfície da amostra C2 (a) antes e (b) depois da fotocatalise. Observe-se que a morfologia da superfície da amostra praticamente não é alterada após a fotocatalise.	62
Figura 31 - Degradação fotocatalítica de soluções contendo 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L de RB promovida pela amostra P2 após 120 minutos. Em a) está representada a eficiência da descoloração e em b) está representada a concentração de corante degradada.	64
Figura 32 - Degradação fotocatalítica de soluções contendo 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L de RB promovida pela amostra C2 após 120 minutos. Em a) está representada a eficiência da descoloração e em b) está representada a concentração de corante degradada.	65
Figura 33 - Esquema de geração de raios x a nível atômico.....	77
Figura 34 - Difração de raios x por um cristal.....	78
Figura 35 - Padrão de difração de raios x de um pó de NaCl.	79
Figura 36 - Exemplo de vibrações de estiramento e dobramento.	80
Figura 37 - Espectro no infravermelho do poliestireno.	81
Figura 38 - Radiolários (protozoários amebóides), aumento de 800x.	83
Figura 39 - Decomposição do oxalato de cálcio monoidratado.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Problema Principal: a contaminação de efluentes por corantes.....	14
2.2	Alternativa: fotocátalise	15
2.3	Rodamina B.....	18
2.4	Óxido de zinco (ZnO).....	20
2.5	Obtenção de fotocatalisadores imobilizados.....	23
2.5.1	Imobilização de fotocatalisadores em suporte inerte.....	23
2.5.2	Colagem de barbotina	24
2.5.3	Prensagem	29
2.5.4	Tratamento térmico	30
3	OBJETIVOS	33
3.1	Objetivo geral.....	33
3.2	Objetivos específicos	33
4	JUSTIFICATIVA	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
5.1	Confecção das peças de ZnO.....	35
5.2	Caracterização das amostras de ZnO	36
5.3	Ensaio fotocatalítico.....	39
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1	Curva de defloculação da barbotina	42
6.2	Caracterizações Físicas	43
6.3	Caracterizações Estruturais	48
6.4	Ensaio Fotocatalítico.....	55
7	CONCLUSÃO.....	67
8	DIFICULDADES ENCONTRADAS	68
9	PERSPECTIVAS FUTURAS	69

REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE A – Difração de raios X (DRX)	77
APÊNDICE B – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	80
APÊNDICE C – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	82
APÊNDICE D – Análise Termogravimétrica (TGA)	84

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem gerado resíduos nocivos à população e ao meio ambiente. E em alguns casos, estes resíduos são de difícil degradação e podem contaminar corpos de águas, afetando a qualidade destes recursos. Por este motivo, a importância da economia no uso da água e da recuperação desta é de suma importância (BERGAMINI, 2007).

A indústria têxtil no Brasil possui grande destaque socioeconômico no país, sendo a 5º maior produtora de têxteis no mundo. Esse setor gera 1,6 milhões de empregos diretos. Entretanto, essas indústrias consomem uma elevada quantidade de água, em média 50 litros por quilograma de tecido beneficiado, e produzem elevada quantidade de efluente, entre 50 e 100 litros por quilograma de tecido produzido, que contém alta carga orgânica e coloração elevada. O descarte desses efluentes sem tratamento pode causar diversos problemas no ecossistema, como o esgotamento do oxigênio dissolvido, aumento da presença de substâncias tóxicas, e diminuição da atividade fotossintética, levando o ecossistema ao desequilíbrio e ameaçando a fauna e a flora (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, [2017?]; BERGAMINI, 2007).

Corantes são substâncias utilizadas a fim de se atingir a cor desejada, sendo normalmente aplicados em solução a fim de se fixarem a um substrato, tal como tecidos, papel, couro, entre outros. Os corantes podem ser classificados como solúveis e insolúveis (pigmentos). Os pigmentos ao serem misturados com aglutinantes fornecem cor através de dispersão mecânica, enquanto os corantes solúveis penetram e reagem com o material a ser colorido. Os corantes solúveis possuem alta toxicidade e facilidade de serem absorvidos por organismos devido a sua alta solubilidade. Deseja-se que o corante seja estável à luz, lavagem e tempo, o que os torna resistentes à degradação, assim permanecendo em corpos de água. Estima-se que de 10 a 15% das 800.000 toneladas de corantes produzidas anualmente no mundo é descartada em efluentes em algum momento da síntese, do processamento ou da aplicação desses corantes (KAMMRADT, 2004; SECCO, 2015).

Diversos processos de descontaminação de corpos de água vêm sendo estudados, e entre eles estão os processos oxidativos avançados (POA). Esses processos se dão pela formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que são agentes altamente oxidante e pode reagir com uma grande variedade de compostos. Dentre

os POAs, a fotocátalise ganha destaque para a aplicação em descontaminação ambiental; através dela é possível degradar contaminantes em CO_2 , H_2O e íons dos heteroátomos presentes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

No presente trabalho, foram investigadas as condições de obtenção de semicondutores imobilizados a base de óxido de zinco (ZnO) a fim de produzir amostras reutilizáveis deste fotocatalisador. A eficiência dos fotocatalisadores foi avaliada pela degradação fotocatalítica da Rodamina B (RB).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Problema Principal: a contaminação de efluentes por corantes

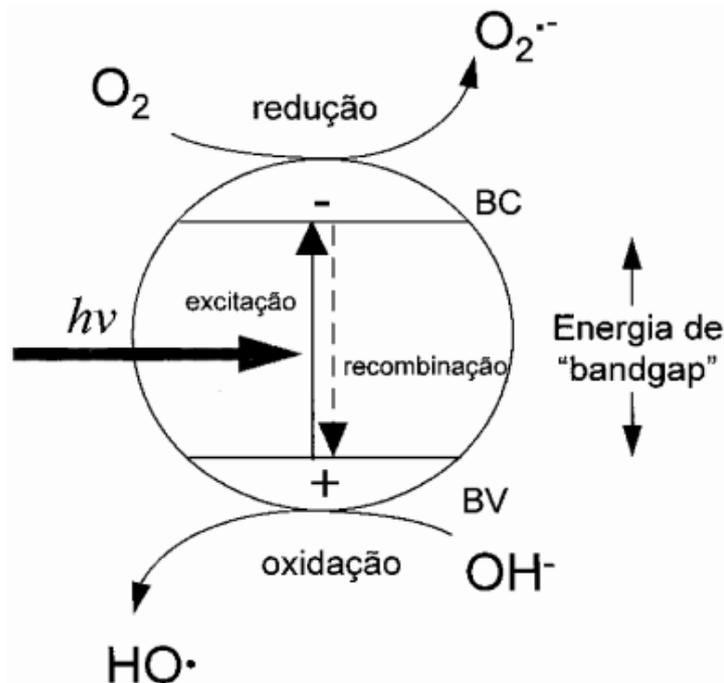
Os corantes, que possuem agentes tóxicos, cancerígenos e mutagênicos em sua composição, são compostos químicos que provocam desequilíbrios no ecossistema ao contaminarem recursos hídricos, trazendo também riscos para a saúde pública (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2012). O setor têxtil é responsável por gerar grandes quantidades de efluentes, geralmente coloridos devido à presença de corantes, que se não tratados podem causar sérios problemas ambientais e sociais (KUNZ *et al.*, 2002). A presença de cor nos efluentes causada pelos corantes prejudica a atividade fotossintética ao interferir a transmissão de luz na água. Adicionalmente, a demanda bioquímica de oxigênio é aumentada na água pela presença de corantes, aumentando o consumo de oxigênio dissolvido na água, e conseqüentemente prejudicando a respiração dos organismos presentes no meio (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2012).

A presença de corantes na água altera parâmetros como coloração, biodegradabilidade e toxicidade para organismos presentes nesse meio (MATTAR; COSTA; BELISÁRIO, 2012). O tratamento biológico desses efluentes é inviabilizado pela toxicidade apresentada pelo corante e outros compostos. Os métodos de tratamento tradicionais, entre eles a troca iônica, precipitação química e separação de membrana, são geralmente ineficazes ou de alto custo (FERREIRA, 2015). O tratamento por adsorção em carvão ativado, por possuir superfície química positiva, é ineficiente na adsorção de corantes com caráter catiônico (KUNZ *et al.*, 2002). Uma alternativa que pode suprir a necessidade de um processo com eficiência satisfatória é a fotocatalise.

2.2 Alternativa: fotocatalise

A fotocatalise consiste, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), na reação catalítica na qual há absorção de radiação ultravioleta, luz visível, ou radiação infravermelha pelo catalisador, o qual geralmente é um semicondutor (UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA, 2007). A fotocatalise consiste na produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir de reações redox promovidas pela interação de radiação com um semicondutor. Os radicais $\bullet\text{OH}$ são capazes de decompor moléculas orgânicas, tendo CO_2 , água e íons inorgânicos não tóxicos ou com baixo potencial tóxico como produto (ALMEIDA; DILARRI; CORSO, [2017?]). Os radicais hidroxila são espécies que possuem elétrons desemparelhados, e por isso apresentam alta reatividade. Devido ao alto potencial de oxidação, os radicais livres agem rapidamente e podem oxidar poluentes orgânicos (CHEN; SIVAKUMAR; RAY, 2000). Não só os radicais hidroxila são responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos, mas outros radicais, como $\text{HO}_2\bullet$, $\text{O}_2\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$, podem estar envolvidos no processo. Semicondutores são materiais que apresentam condutividade intermediária em comparação aos condutores e os isolantes. A estrutura eletrônica de um semicondutor é formada por uma banda de valência (BV), de menor energia, e de uma banda de condução (BC), de maior energia as quais são separadas por uma região denominada *bandgap* (GUALBERTO, 2018; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). A Figura 1 ilustra uma representação esquemática do mecanismo que promove a fotocatalise.

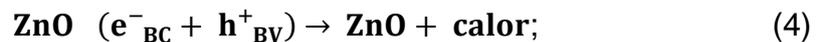
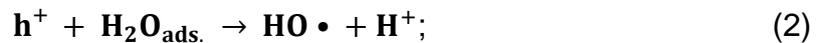
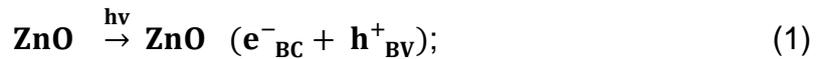
Figura 1 - Esquema da geração de radicais em um semiconductor através da excitação por luz ($h\nu$).



Fonte: (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A promoção de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução requer uma energia que é representada pela energia de *bandgap*. Fótons com energia suficiente para vencer essa barreira de energia e promover os elétrons da BV para a BC são os ativadores para a ocorrência do processo fotocatalítico (BERGAMINI, 2007). As vacâncias de elétron criadas durante a ativação (denominadas buracos) promovem a oxidação de espécies presentes no meio aquoso, gerando assim radicais livres que por sua vez atacam as moléculas de poluentes, promovendo sua degradação. Por outro lado, a BC com excesso de elétrons promove a redução de espécies presentes no meio aquoso, também gerando radicais livres (SCHNEIDER et al., 2016). O retorno do elétron excitado da banda de condução para o buraco (h^+) na banda de valência é denominado recombinação eletrônica. A taxa de recombinação eletrônica se dá pela quantidade de recombinações dentro de um intervalo de tempo. A eficiência do processo depende, dentre outros fatores, da taxa de promoção de elétrons, e é negativamente influenciada pela taxa de recombinação do par elétron/buraco (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

O mecanismo da reação de geração de radicais pode ser descrito pelas eq. 1-3 e 5-6, enquanto a Eq. 4 descreve a recombinação do par elétron/lacuna (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).



Um fotocatalisador deve preferencialmente possuir alta atividade fotocatalítica, ser estável, inerte e reaproveitável. Semicondutores que são comumente utilizados estão representados na Tabela 1 (CHEN; SIVAKUMAR; RAY, 2000).

Tabela 1 - Exemplo de semicondutores utilizados e seus respectivos valores de bandgap.

Semicondutor	Bandgap (eV)
TiO ₂	3,0-3,2
ZnO	3,2
ZnS	3,6
CdS	2,4
Fe ₂ O ₃	2,3
WO ₃	2,8

Fonte: (CHEN; SIVAKUMAR; RAY, 2000).

A fotocatalise diferencia dos outros métodos de tratamento de água por envolver tanto reações de oxidação como de redução. A oxidação é empregada principalmente para decompor compostos orgânicos tóxicos. No meio aquoso, a água e os compostos orgânicos são os principais agentes redutores, enquanto o oxigênio e os íons de metal dissolvidos são potenciais agentes oxidantes. Apesar da oxidação e redução ocorrerem simultaneamente, as cinéticas de reação são independentes, sendo possível que qualquer uma das duas reações possam ser as controladoras da taxa total do processo. Elétrons acumulados no processo podem aumentar a taxa de recombinação eletrônica, diminuindo a taxa de oxidação das moléculas orgânicas provocada pelas lacunas. Assim, é viável a remoção do excesso de elétrons por um sequestrador de elétrons, como oxigênio dissolvido, a fim de minimizar a recombinação (CHEN; SIVAKUMAR; RAY, 2000).

A fotocatalise pode ocorrer em um sistema homogêneo, no qual são utilizados o ozônio (O₃) ou o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como agentes oxidantes fortes, ou em sistema heterogêneo, utilizando semicondutores que formam uma fase adicional no sistema (BERGAMINI, 2007). A fotocatalise heterogênea se destaca por poder apresentar um sistema de fácil operação, um processo de baixo custo, e também elimina a adição de oxidantes químicos ao sistema reacional (TERAN, 2014).

A eficiência fotocatalítica pode ser afetada pela quantidade de semicondutor, pela sua estrutura cristalina e eletrônica, concentração de contaminantes orgânicos, intensidade e comprimento de onda da radiação, temperatura, e pelo pH da solução. Considerando a utilização do semicondutor na forma de pó, eficiência aumenta com a adição de semicondutor até atingir o ponto ótimo, e diminui após esse ponto devido ao espalhamento da luz, aumento da turbidez, e possível aglomeração, responsável por reduzir a área superficial disponível para absorção de luz. O excesso de contaminantes orgânicos reduz a eficiência catalítica por aumentar o consumo competitivo de radicais hidroxila por intermediários. O pH da solução afeta a carga na superfície do semicondutor, sendo necessária a seleção do pH para que a eficiência do processo seja otimizada. O aumento da temperatura contribui para o aumento da taxa de degradação dos contaminantes orgânicos, porém também pode reduzir a capacidade de adsorção das espécies envolvidas (LEE et al., 2016).

2.3 Rodamina B

A estrutura química dos corantes pode ser dividida em auxocromos, responsáveis por fixar a cor nos substratos devido a presença de grupos doadores e receptores de elétrons, e em cromóforos, responsáveis pela cor e caracterizados por exibirem anéis aromáticos ou ligações duplas conjugadas, como >C=C<, >C=N- e >C=O. A característica do corante de apresentar cor se dá pela sua habilidade de absorver luz visível, com comprimento de onda de 400 a 700 nm. A cor observada de um objeto, representada na Tabela 2, é baseada nos comprimentos de onda na região do visível que este absorve e reflete. Os corantes geralmente são empregados em

solução, se fixando a um substrato (BERGAMINI, 2007; MORGAN; WILLIAMS, 2006; SECCO, 2015).

Tabela 2 – Tonalidade de cor percebida de um objeto pelo comprimento de onda absorvido.

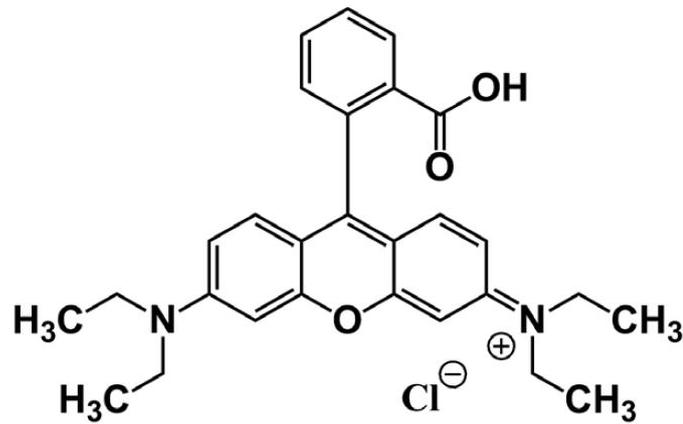
Comprimento de onda (nm)	Tonalidade da luz absorvida	Tonalidade percebida
400-440	Violeta	Amarelo esverdeado
440-480	Azul	Amarelo
480-510	Azul-verde	Laranja
510-540	Verde	Vermelho
540-570	Amarelo-verde	Púrpura
570-580	Amarelo	Azul
580-610	Laranja	Azul esverdeado
610-700	Vermelho	Azul-verde

Fonte: (BERGAMINI, 2007).

Os corantes Rodaminas possuem fórmula molecular $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e massa molar de $479,03 \text{ g.mol}^{-1}$, pertencendo à classe de corantes chamada de xanteno. Da família Rodamina, destaca-se a RB, um corante vermelho básico que apresenta alta estabilidade em vários pH e alta resistência à fotodegradação e degradação oxidativa (SECCO, 2015). Estas características previamente mencionadas somadas à sua ampla utilização em indústrias têxteis tornaram-se a motivação do uso da RB como corante modelo para a degradação fotocatalítica deste trabalho.

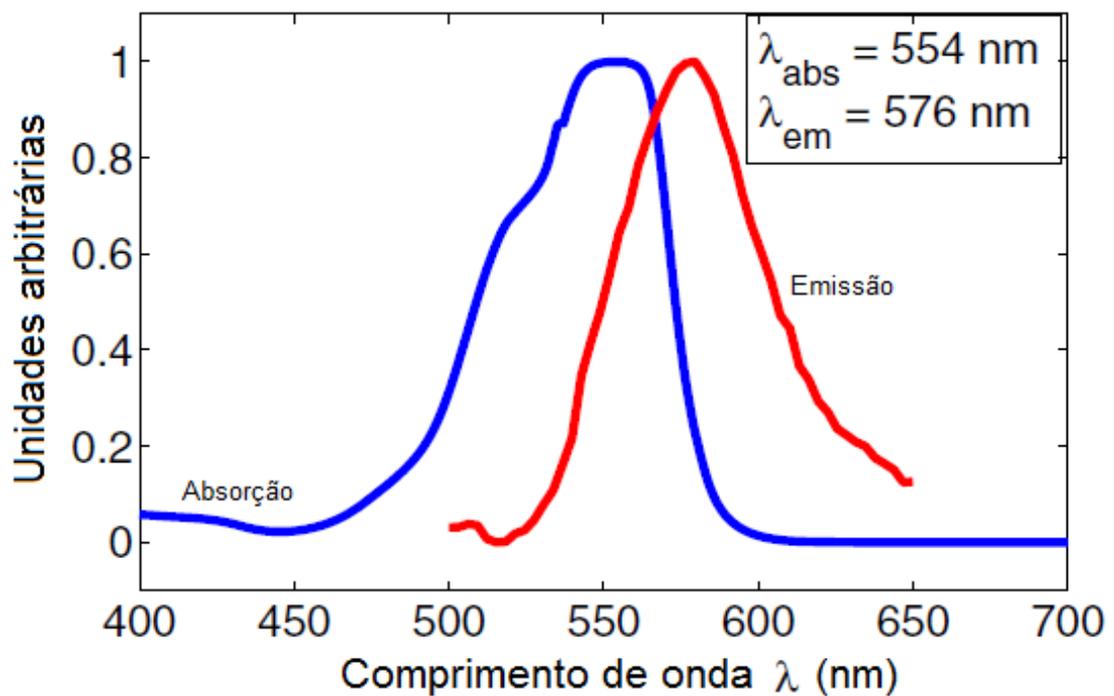
A RB é classificada pelo *Colour Index* (CI), possuindo número CI 45170 e o nome CI de Violeta Básico 10. Esse corante apresenta grupos cromóforos $-C=C-$, $-C=N-$, e anel quinoide, possuindo absorbância máxima no comprimento de onda entre 543 e 557nm. A RB é utilizado em diversas indústrias, tendo destaque as indústrias têxteis e de produtos alimentícios, mesmo sendo confirmada como agente cancerígeno e teratogênico, havendo maior perigo para gestantes e crianças. A ingestão de RB não é segura para os seres humanos e animais, além de causar irritação à pele, olhos e trato respiratório. Devido aos problemas à saúde humano e aos impactos ambientais, o tratamento de efluentes que contém este corante é de elevada importância (ALCÂNTRA; IZIDORO; FUNGARO, 2015; SECCO, 2015). Na Figura 2 está representada a estrutura molecular da RB, enquanto na Figura 3 estão representados os espectros de absorção e de emissão deste corante.

Figura 2 - Estrutura molecular da RB.



Fonte: (FERREIRA et al., 2017).

Figura 3 - Espectro de absorção (em azul) e de emissão (em vermelho) da RB. O máximo de absorção ocorre em 554 nm, enquanto o de emissão ocorre em 576 nm.



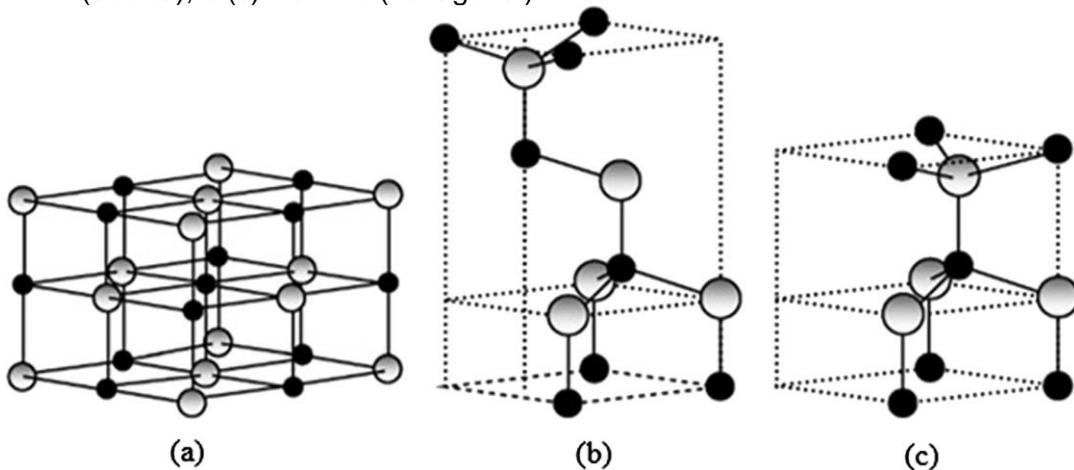
Fonte: (KRISTOFFERSEN et al., 2014).

2.4 Óxido de zinco (ZnO)

O ZnO é um semicondutor do tipo-n, e possui *bandgap* de aproximadamente 3,2 eV. O excesso de elétrons presente no ZnO é normalmente atribuído à sua característica não estequiométrica, na qual há excesso de zinco presentes no

interstício da estrutura cristalina (SOKOL et al., 2007). Este composto é estruturado na forma de wurtzita (hexagonal), podendo também apresentar estrutura cúbica, como representado na Figura 4. Além da aplicação em fotocatalise, o ZnO também é aplicado em borrachas, tintas, corpos cerâmicos, varistores, fertilizantes e cosméticos (LEE et al., 2016; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; SILVA et al., 2016).

Figura 4 – Modelo das estruturas do ZnO, sendo (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco (cúbica), e (c) wurtzita (hexagonal).



Fonte: (LEE et al., 2016).

O ZnO é um material compatível com o meio ambiente e com os organismos, tornando o seu uso seguro para a atividade humana e não causando danos ambientais. Possui capacidade fotocatalítica similar com o TiO₂ devido ao *bandgap* semelhante, porém apresenta a vantagem de ter menor custo, viabilizando assim grandes operações de tratamento de água. Os principais aspectos negativos do ZnO são a fotocorrosão e o *bandgap* ser relativamente largo, o que o torna limitado em ser ativado com radiação visível (LEE et al., 2016).

É possível obter diferentes características morfológicas e estruturais, como por exemplo tamanho, forma, estado da superfície e estrutura cristalina, para um mesmo material utilizando-se diferentes formas de síntese, o que por consequência influencia fortemente as aplicações deste material (GHORBANI et al., 2015). Em um estudo realizado por Ghorbani et al. (2015) nanopartículas de ZnO foram obtidas por precipitação utilizando nitrato de zinco como precursor e hidróxido de potássio como agente precipitante. Os tamanhos de partículas variaram de 20 a 40 nanômetros. O método sol-gel foi utilizado por Luévano-Hipólito e Cruz (2016) para obter partículas

de ZnO. Neste trabalho, as partículas de ZnO, com tamanho médio de 130 nm, foram obtidas a partir das soluções de acetato de zinco em etanol e de hidróxido de amônio, onde houve a formação de um gel, o qual foi seco e aquecido para a formação do ZnO. O material de estudo foi aplicado na oxidação fotocatalítica do óxido nítrico (NO), sendo que obtiveram conversão fotocatalítica de 70% de NO para NO_3^- . De maneira similar, Chen et al. (2017) obtiveram nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel, e a partir destas foi possível a degradação de praticamente 100% do corante alaranjado de metila em 30 minutos por fotocatalise.

Métodos adicionais de síntese ZnO estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Exemplos de métodos de síntese de ZnO.

Método	Precursores	Condições de síntese	Propriedades
Processo mecânico-químico	ZnCl_2 , Na_2CO_3 , NaCl	Calcinação: 2 h, 600 °C	Estrutura hexagonal; diâmetro de partículas: 21-25 nm
Processo de precipitação	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e KOH	Processo a 2-80 °C; secagem: 120 °C	Diâmetro de partícula: 160-500 nm; área superficial: 4-16 m ² /g
Sol-Gel	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, ácido oxálico, etanol e metanol	Temperatura de reação: 60 °C; secagem: 24 h, 80 °C; calcinação: 500 °C	Estrutura zincita; agregado de partículas: 100 nm; forma de haste; área superficial: 53 m ² /g;
Emulsão	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, heptanos, Span- 80, NH_4OH	Reação: 1 h; envelhecimento: 2,5 h; secagem: em rotoevaporador; calcinação: 2 h, 700- 1000 °C	Estrutura hexagonal; forma esférica; diâmetro de partículas: 0,05-0,15 µm

Fonte: (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

Uma forma de melhorar a eficiência fotocatalítica do semicondutor, é utilizar materiais heteroestruturados, os quais são baseadas no contato interfacial entre dois semicondutores (MORGAN; WILLIAMS, 2006). Nas heteroestruturas geralmente

ocorre a diminuição da taxa de recombinação devido à migração de cargas de um semicondutor para o outro (CASTRO, 2015). São exemplos de heteroestruturas: $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$, $\text{WO}_3:\text{ZnO}$ e $\text{SnO}_2:\text{ZnO}$ (LEE et al., 2016).

2.5 Obtenção de fotocatalisadores imobilizados

O semicondutor pode ser utilizado em forma de partículas suspensas no meio líquido, apresentando grande área superficial e eficiência nos processos de transferência de massa. Porém, há grande dificuldade de separação das partículas do meio reacional ao fim do processo. A eliminação da etapa de separação do semicondutor aumenta a aplicabilidade e a taxa de tratamento de resíduos, o que permite diminuir o tempo total do processo e facilitar a aplicação em escala industrial. Alternativas surgiram, e vêm surgindo, com o intuito de facilitar a reutilização e minimizar o desperdício de semicondutor, tais como a ancoragem do catalisador em um suporte adequado e a utilização em leito fluidizado (SILVA, 2007).

2.5.1 Imobilização de fotocatalisadores em suporte inerte

A fixação do fotocatalisador em um suporte inerte pode reduzir os custos e facilitar sua separação do meio (PICHAT, 2013). É possível utilizar diversos tipos de suportes para o fotocatalisador, sendo os mais utilizados: vidro, carvão ativo, sílica gel, e materiais poliméricos. A fim de que o suporte seja efetivo para ancorar o fotocatalisador é desejável que haja aderência forte entre o fotocatalisador e o suporte, que não haja a diminuição da reatividade do fotocatalisador no processo de ancoragem, e que ofereça alta área superficial específica (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010).

A obtenção do fotocatalisador imobilizado em suporte pode ser feita por diversas técnicas, entretanto a variação entre elas é pouca. O método da adsorção térmica é geralmente o mais empregado, e utiliza um fotocatalisador comercial para impregnação úmida na superfície de um suporte, geralmente quartzo, vidro ou

polímeros, seguida de calcinação (SILVA, 2007). O método de recobrimento por sol-gel é uma alternativa à técnica da adsorção térmica, sendo também utilizado por possuir custo relativo baixo e flexibilidade de aplicação. O método sol-gel envolve a dispersão coloidal das partículas em uma matriz fluida, sendo essa suspensão coloidal convertida para gel viscoso, e posteriormente para sólido por meio de tratamento térmico (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010). Há também os métodos da deposição química a vapor e da deposição física a vapor, sendo esses dois últimos geralmente de custo elevado. O semiconductor imobilizado em um suporte pode ser empregado em forma de malha, anéis, esferas, e outros formatos (SILVA, 2007).

Lee et al. (2018) obtiveram peças de ZnO por diferentes métodos de conformação. Verificou-se que as propriedades físicas do compacto e sua microestrutura influenciam nas propriedades elétricas e ópticas da peça final. Porém, o potencial fotocatalítico destas peças não foi avaliado. As características da peça a verde, tais como densidade a verde e defeitos, geralmente influenciam a peça final, o que reforça a importância do processo de conformação (NIESZ, 1996). A fricção entre o ZnO e as paredes do molde causa gradiente de densidade, e pode ser a causa de defeitos na amostra prensada (LEE et al., 2018; NIESZ, 1996). Lee et al. (2018) obtiveram peças de ZnO homogêneas pela técnica da compactação magnética pulsada (800 MPa por 0,5 ms), o que foi possível devido a minimização da fricção do pó com as paredes do molde. Já no processo de colagem, a estabilização e homogeneidade de uma barbotina contendo partículas bem dispersas permite a conformação de peças com microestrutura homogênea (SUN et al., 2009). A microestrutura de peças obtidas por colagem depende, entre outros fatores, da forma de secagem, sendo que estrutura de empacotamento isotrópica obtida por secagem espontânea foi reportada por Takao et al. (2002).

Em seguida serão discutidos dois métodos de imobilização do ZnO utilizados no presente trabalho: colagem de barbotina e prensagem.

2.5.2 Colagem de barbotina

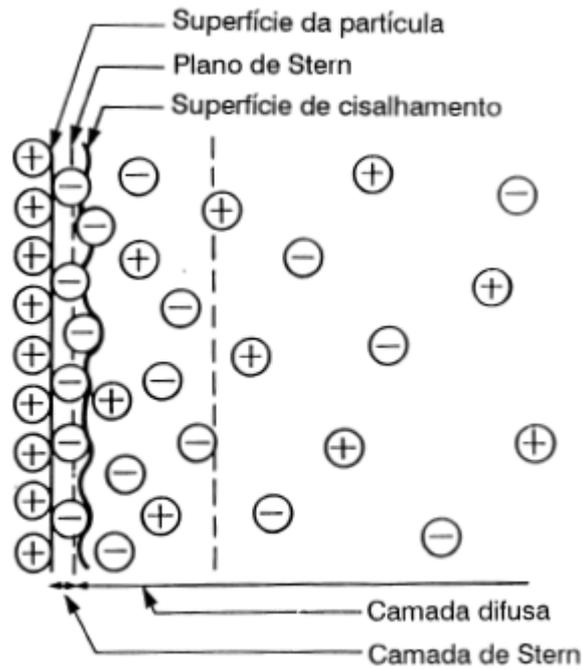
Barbotina pode ser definida como uma mistura de sólidos em um líquido (geralmente água) com fração volumétrica de sólidos. Um dos métodos para a

obtenção da barbotina é a homogeneização da mistura contendo sólidos e água em um moinho de bolas. Essa mistura é geralmente dispersa pela adição de um defloculante, sendo os mais comuns o poliacrilato de sódio, de amônio e ácido oleico (HAASEN et al., 1996). Para o melhor entendimento, no presente trabalho é definido como peça a verde a peça obtida pelos métodos de conformação de colagem de barbotina ou prensagem, e seca, não tratada termicamente (não queimada).

Em uma suspensão, as partículas podem aglomerar devido a atrações eletrostáticas, o que altera o estado de dispersão das partículas e a viscosidade da suspensão. A fim de se estabilizar a suspensão, pode-se utilizar defloculantes, os quais são adsorvidos na superfície das partículas e promovem forças repulsivas e estabelecem uma barreira energética que impede a aglomeração das partículas. As forças repulsivas promovidas pelos defloculantes podem ser divididas em eletrostática, estérica e eletrostérica.

A estabilização eletroestática ocorre devido à formação de uma dupla camada elétrica em torno das partículas. A sobreposição das duplas camadas de duas partículas promove a repulsão devido à interação de cargas elétricas de mesmo sinal, o que mantém as partículas desaglomeradas e a suspensão estável. A dupla camada pode ser dividida em camada de Stern, camada fixa de íons que possuem cargas contrárias à da superfície, e em camada difusa, camada na qual há tanto cargas positivas como negativas (DELAVI, 2011; HOTZA, 1997). Para melhor visualização, a dupla camada de uma partícula de superfície dupla está representada na Figura 5.

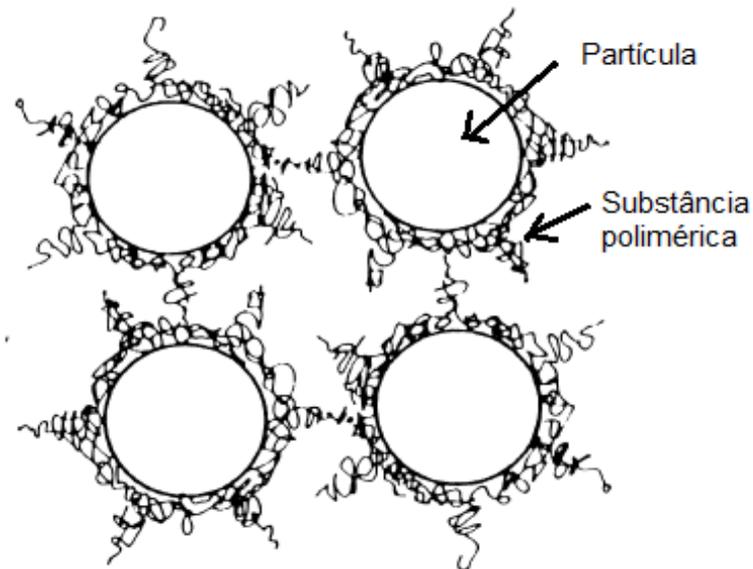
Figura 5 – Representação da dupla camada de uma partícula com superfície positiva.



Fonte: (HOTZA, 1997).

A estabilização estérica é baseada em interações físicas entre espécies poliméricas de cadeia longa, as quais são adsorvidas pelas partículas presentes na suspensão. As espécies poliméricas adsorvidas restringem a aproximação das partículas, o que evita sua aglomeração (DELAVI, 2011; HOTZA, 1997). Devido à interpenetração das cadeias poliméricas, as partículas tendem a se ordenar de forma paralela (HOTZA, 1997). Na Figura 6 está representada a estabilização estérica.

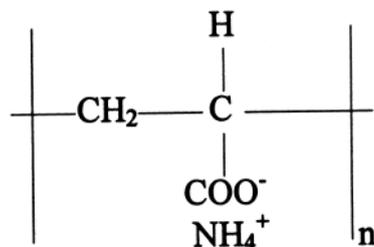
Figura 6 – Representação da estabilização estérica



Fonte: (HOTZA, 1997).

A estabilização eletrostérica é uma combinação entre os mecanismos da estabilização eletroestática e estérica. A estabilização eletrostérica pode ser obtida por meio de defloculantes que possuem carga associada à espécie polimérica adsorvida na partícula. Por possuir dois mecanismos presentes, a estabilização eletrostérica pode apresentar melhor estabilização quando comparada aos outros dois tipos de estabilização (HOTZA, 1997). Pode haver casos, em certas condições, que um dos dois mecanismos presentes na estabilização eletrostérica apresente maior atividade que o outro (DAVIES; BINNER, 2000). Um exemplo de defloculante que apresenta efeito eletrostérico é o poliacrilato de amônio, utilizado no presente trabalho. A estrutura química do poliacrilato de amônio está indicada na Figura 7.

Figura 7 – Representação da estrutura química do poliacrilato de amônio.

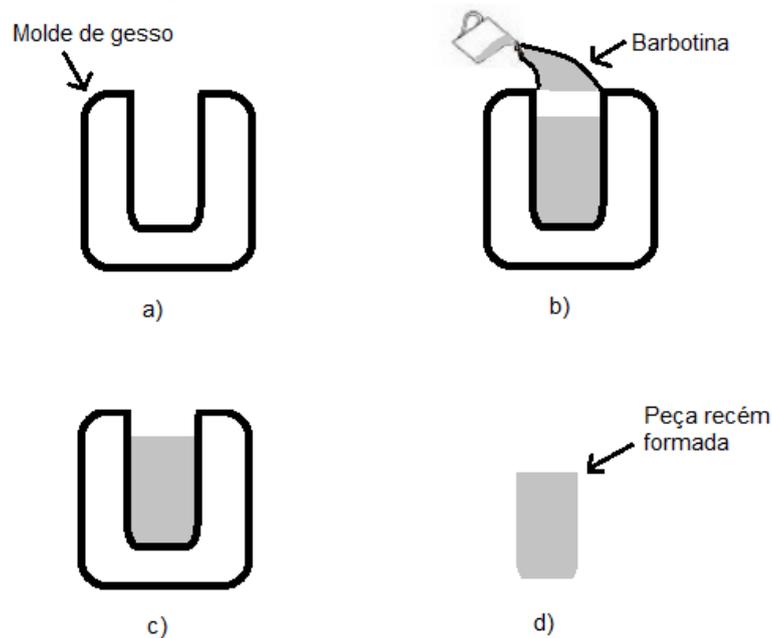


Fonte: (TANG et al., 1999).

No processo de colagem (Figura 8), a barbotina devidamente estabilizada é adicionada a um molde (geralmente de gesso) e as paredes do molde extraem o

solvente da barbotina por diferença de pressão (CALLISTER, 2007). A diferença de pressão mencionada ocorre devido a ações capilares, as quais transportam o solvente através do gesso. Após certo tempo, uma peça de sólidos compactos é formada, em função da parede do molde; a espessura da peça é dependente do tempo de colagem (HAASEN et al., 1996). A peça recém-formada no molde sofre uma retração, o que permite sua retirada do molde. Pode-se utilizar também moldes que podem ser desencaixados para a remoção da peça (KING, 2002).

Figura 8 – Processo de colagem de barbotina. a) Molde de gesso utilizado na colagem. b) Preenchimento do molde com barbotina. c) Formação da peça por diferença de pressão. d) Desmoldagem da peça.



Fonte: Do autor.

A secagem da peça após removida do molde deve ser realizada para a remoção de solvente, em temperatura ambiente ou em uma estufa. Esta etapa é de grande importância, pois evita a formação de trincas durante o tratamento térmico (KING, 2002). Após o processo de secagem, a peça a verde é submetida a tratamento térmico, obtendo-se assim a peça finalizada. A temperatura escolhida dependente da composição do material e das propriedades desejadas (RAHAMAN, 2003).

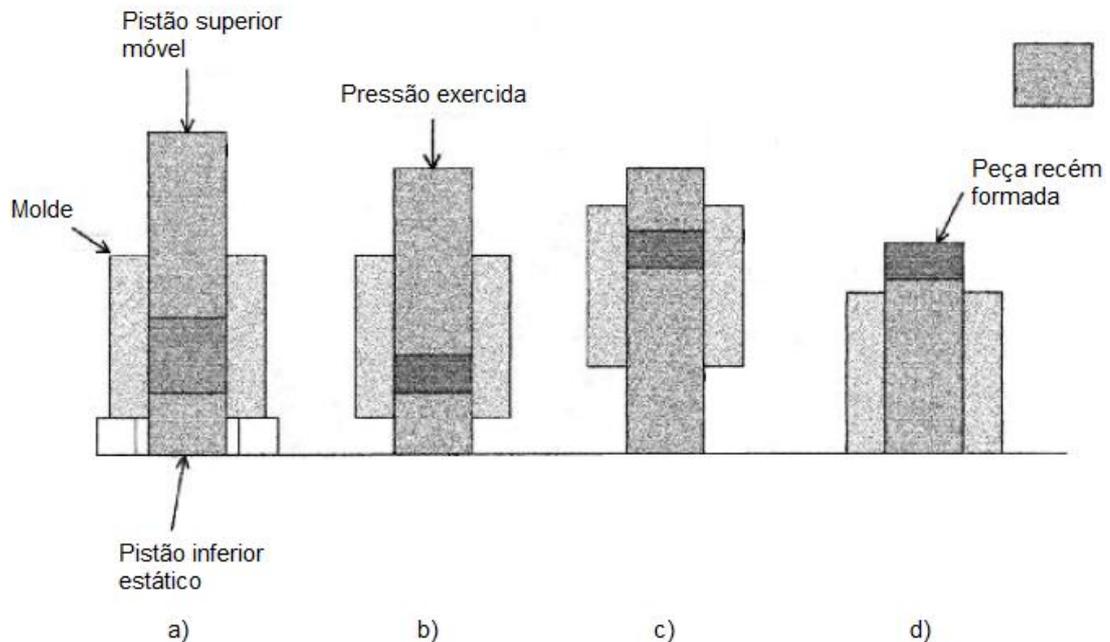
2.5.3 Prensagem

A prensagem consiste em um método de aplicação de pressão (uniaxial ou isostática) e temperatura de operação (à quente ou à frio) (RICE, 2003). No presente trabalho, a prensagem uniaxial a frio foi definida como uma das técnicas de conformação devido ao seu baixo custo e praticidade.

Nesta técnica, o pó é conformado pela aplicação de uma pressão mecânica em um eixo, geralmente na vertical, comprimindo o pó em um molde, geralmente de um material resistente à deformação. O pó pode ser prensado com a adição de ligantes e lubrificantes (RICE, 2003). A pressão é exercida pelo movimento de um pistão móvel em direção a um pistão estático (Figura 9). Na prensagem uniaxial é necessário a inversão dos pistões para que haja a desmoldagem da peça recém-formada (KING, 2002).

A prensagem promove um gradiente de pressão na peça durante a conformação, sendo esse gradiente minimizado pela prensagem bidirecional, devido à pressão ser aplicada nas duas direções, tornando a pressão na peça mais uniforme. Obtidas as peças a verde, estas devem passar por tratamento térmico, semelhante às da colagem de barbotina (RICE, 2003).

Figura 9 - Representação das etapas de Prensagem. a) O molde é preenchido com o pó. b) O pó é prensado pelo pistão, dando forma à peça. c) Há a inversão dos pistões. d) A peça recém-formada é removida.



Fonte: (KING, 2002).

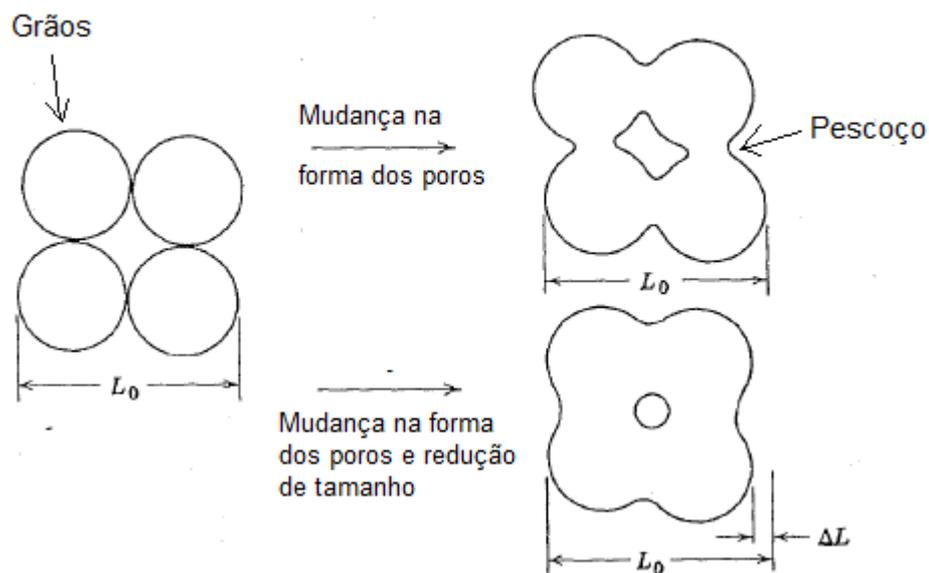
2.5.4 Tratamento térmico

O processo de tratamento térmico da peça a verde, também chamado de queima, é necessário para se obter a microestrutura e as características desejadas da peça. O mecanismo do processo de tratamento térmico pode ser complexo ou mais simples, sendo que esta complexidade depende do tipo de material utilizado, além de outros fatores. O termo sinterização pode ser utilizado para o tratamento térmico no qual a temperatura de aquecimento esteja entre 50 a 75% da temperatura de fundição do material (RAHAMAN, 2003).

Após a conformação, a peça é um compacto de pós. Porém, durante o tratamento térmico podem ocorrer mudanças no tamanho e forma dos grãos, e na forma e tamanho dos poros. No processo de tratamento térmico, as partículas se juntam umas às outras através de difusão atômica formando grãos, sendo esse tipo de sinterização chamada de sinterização do estado sólido. A força motriz dessas mudanças na microestrutura se dá pela diferença de energia livre da superfície das

partículas, onde a formação de interfaces sólido-sólido diminui essa energia livre através da eliminação de interfaces sólido-vapor. Essa redução de energia pode ser obtida através da densificação, na qual há transporte de matéria do interior dos grãos para os poros, e do engrossamento da microestrutura, na qual há o rearranjo da matéria em diferentes partes das superfícies dos poros sem que haja diminuição da porosidade. Inicialmente durante o transporte de matéria entre dois grãos, a interface entre eles pode ser chamada de pescoço. Geralmente ocorre a diminuição da porosidade e densificação durante a sinterização, porém é possível que isto não ocorra (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; RAHAMAN, 2003). Adicionalmente, durante o tratamento térmico pode ocorrer alterações na resistência mecânica, translucência, e condutividade térmica, entre outras propriedades. Durante esse processo, pode haver também a decomposição de compostos cristalinos, formação de novas fases, e transformações polimórficas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Na Figura 10 é possível observar a formação do pescoço e não redução de tamanho da peça, assim também como a redução do tamanho da peça e a mudança da forma do poro.

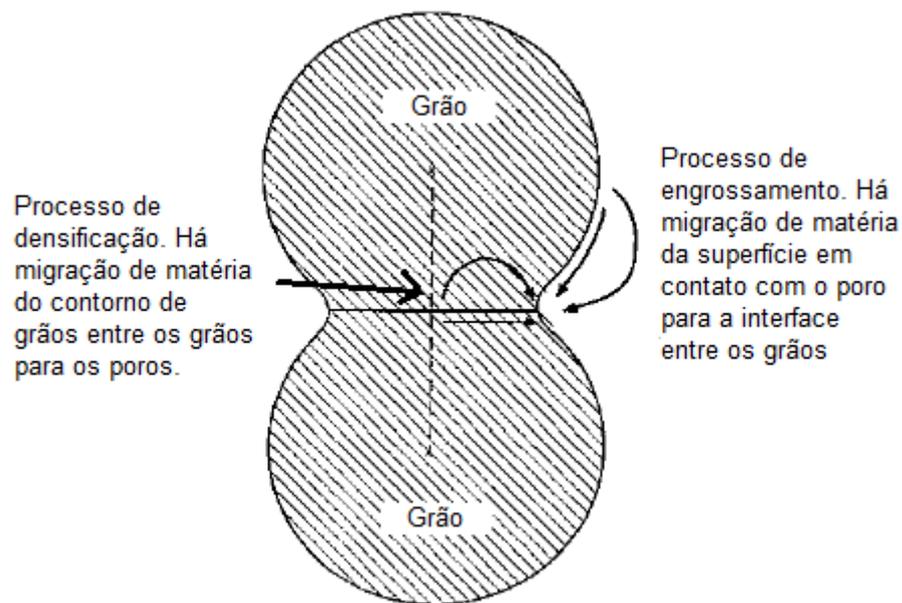
Figura 10 – Representação de tratamentos térmicos, onde pode haver duas formas de estrutura. Na imagem, L_0 representa o comprimento inicial, enquanto ΔL representa a variação de comprimento apresentado após a sinterização.



Fonte: (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Na Figura 11 estão representadas as difusões de matéria no processo de densificação e no processo de engrossamento (formação de pescoço).

Figura 11 – Processo de densificação e processo de engrossamento que podem ocorrer durante o tratamento térmico. No processo de densificação geralmente ocorre a diminuição do tamanho da peça, enquanto no processo de formação de pescoço a porosidade é praticamente mantida.



Fonte: (RAHAMAN, 2003).

As condições do tratamento térmico, assim como da obtenção da peça a verde, devem ser bem determinadas e controladas para que se obtenha a peça final com as características desejadas. Há casos em que a sinterização no estado sólido não é a ideal para a obtenção das características desejáveis, sendo assim necessário outros tipos de sinterizações, como a sinterização em fase líquida e a sinterização viscosa. Cabe salientar também que, dependendo da composição química e das características do corpo a ser sinterizado, o mecanismo de sinterização fica limitado; ou seja, ele irá ocorrer via fase líquida ou sólida.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo produzir e imobilizar fotocatalisadores a base de ZnO, a fim de serem reaproveitáveis em processos fotocatalíticos.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram:

- a) Desenvolvimento de sistemas alternativos de suporte para fotocatalisadores;
- b) Otimização de condições de obtenção de peças a base de ZnO, por prensagem e colagem de barbotina;
- c) Estudo das propriedades físicas e estruturais das peças obtidas;
- d) Estudo da eficiência de fotocatalisadores suportados na degradação de corantes têxteis procurando otimizar as condições de uso. Foi utilizado o corante RB como objeto de estudo;
- e) Avaliação da possibilidade de reuso dos fotocatalisadores imobilizados;
- f) Avaliação da degradação fotocatalítica após 120 minutos de concentrações de corante acima de 5 mg/L, promovida pelas peças produzidas.

4 JUSTIFICATIVA

A fotocatalise tem se destacado como alternativa para a degradação de corantes e vem sendo amplamente estudada (CHEN et al., 2017; JIA; TIAN; LIU, 2015; NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O ZnO é um fotocatalisador bastante estudado e consolidado na literatura; todavia, este material na forma de pó apresenta a desvantagem de ser retirado do meio ao fim do processo. Neste contexto, a utilização deste semicondutor na forma imobilizada possibilita o seu reaproveitamento, diminuindo assim seu desperdício e os custos envolvidos no processo. Dado o exposto anterior, este trabalho justifica-se pelo estudo e otimização de técnicas de conformação que permitam a obtenção de peças de ZnO.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

A partir do pó comercial de ZnO P.A. (99%, Synth) foram obtidas peças por dois métodos de conformação, prensagem e colagem de barbotina. As amostras obtidas foram caracterizadas pelo método baseado no princípio de Arquimedes, e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise de densidade e porosidade pelo método baseado no princípio de Arquimedes, difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Finalmente foram realizados os ensaios fotocatalíticos da RB utilizando as peças obtidas como fotocatalisadores.

5.1 Confeção das peças de ZnO

A fim de se determinar o teor de defloculante a ser adicionado para a obtenção da barbotina, realizou-se uma curva de defloculação da mesma. A composição de sólidos e água da barbotina foi fixada em 70%(m/m) de ZnO e 30% (m/m) de água deionizada. Esta composição foi escolhida baseada na literatura (COLLA JUNIOR, 2004), a qual relata que uma maior concentração de sólidos reduz o tempo de moagem e de colagem. Foi utilizado o defloculante Disperlan L.A (Lamberti Brasil), com massa específica entre 1,13 e 1,18 g/cm³ e pH entre 8 e 9. O Disperlan L.A é uma solução de poliacrilato de amônio. Este defloculante apresenta efeito eletrostérico, o qual mantém as partículas estabilizadas por impedimento estérico e por repulsão eletrostática, além de reduzir o tempo de moagem e não interferir nas propriedades elétricas do produto (GONDIM, 2013).

As barbotinas foram produzidas utilizando-se um jarro de moagem de teflon e com esferas de alumina como meios de moagem. A homogeneização da mistura foi realizada em um moinho de alta energia Mixer/Mill 8000M SPEX Sample Prep por 30 minutos. As viscosidades foram medidas usando um viscosímetro rotacional DV-I Prime (Brookfield) com spindle número 64. As condições de análise foram: rotação a 1,5 rpm com 50% de torque durante 2 minutos.

Após a obtenção da curva de defloculação, foram selecionadas três concentrações de defloculante, aqui representadas em mg de defloculante por g de mistura, sendo elas: 6,26 mg/g, 6,57 mg/g e 6,86 mg/g. Nesta etapa, a homogeneização da barbotina em moinho de alta energia foi realizada por 10 minutos. A colagem foi realizada em um molde de gesso com formato cilíndrico e as amostras recém obtidas foram secas à temperatura ambiente durante 24 horas.

Para a obtenção das amostras por prensagem, foram usadas cargas de 1000 kgf, 2000 kgf e 3000 kgf, as quais resultaram em pressões de 8,64 MPa, 17,28 MPa e 25,92 MPa, respectivamente. A prensagem foi realizada em uma prensa uniaxial modelo MPH-10 (Marcon) com base estática e pistão superior móvel, utilizando-se um molde de aço inoxidável com diâmetro de abertura de 3,8 cm.

O tratamento térmico das amostras a verde foi realizado em um forno *EDG* 3000 (*EDG Equipamentos*) a 800 °C, em dois patamares. Primeiramente as amostras foram submetidas a aquecimento de 100 °C com taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 30 minutos. Em seguida foram aquecidas até 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 10 horas. Finalmente, as peças foram resfriadas a 30 °C com taxa de resfriamento de 10 °C/min.

As amostras produzidas por prensagem e colagem de barbotina receberam códigos de identificação para facilitar o reconhecimento. Foi atribuído o prefixo “P” para as amostras prensadas e “C” para as amostras obtidas por colagem; adicionalmente, as amostras receberam sufixos de 1 a 3 para representar o aumento da pressão (para as amostras prensadas) e da concentração de defloculante (para as amostras obtidas por colagem). Assim, as amostras prensadas foram identificadas como P1 (1000 kgf ou 8,64 MPa), P2 (2000 kgf ou 17,28 MPa) e P3 (3000 kgf ou 25,92 MPa), e as amostras obtidas por colagem como C1 (6,26 mg/g), C2 (6,57 mg/g) e C3 (6,86 mg/g).

5.2 Caracterização das amostras de ZnO

A densidade aparente e porosidade aparente das amostras foram determinadas pelo método baseado no princípio de Arquimedes. As amostras já

submetidas a tratamento térmico e resfriadas foram pesadas em uma balança analítica modelo AY220 (Shimadzu), determinando-se a massa seca (M_s) e imersas em água à temperatura ambiente por 24 horas, e posteriormente as massas das amostras ainda submersas em água foram medidas com o auxílio de um aparato conforme descrito na Figura 12; as peças foram retiradas da imersão, sendo o excesso de água da superfície removido com um pano úmido, e foram pesadas.

Figura 12 – Aparato utilizado para medir a massa submersa das amostras. Neste aparato, apenas a haste que contém o suporte para a amostra está em contato com a balança.



Fonte: Do autor.

As densidade e porosidade aparentes foram calculadas em triplicata a partir das Equações 7 e 8, respectivamente.

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times d_{\text{água}}; \quad (7)$$

$$PA (\%) = \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \right) \times 100, \quad (8)$$

em que:

DA: densidade aparente do corpo;

m_s : massa do corpo seco;

m_u : massa do corpo úmido após a retirada de excesso de água;

m_i : massa do corpo imerso em água;

$d_{\text{água}}$: densidade da água, sendo utilizado o valor de 1g/cm^3 ;

PA: porosidade aparente do corpo.

Os fotocatalisadores imobilizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), análise de densidade e porosidade, difração de raios-X (DRX), e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A FTIR foi utilizada para detectar espécies que possam estar adsorvidas em sua superfície. Esta análise foi realizada na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas utilizando diretamente as amostras em um aparelho Cary 630 FTIR Spectrometer (Agilent), no modo reflectância total atenuada (ATR) com medições de 4000 a 650 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} .

A difração de raios X foi empregada para analisar e identificar a estruturas de materiais cristalinos. Para as análises, as superfícies das peças foram raspadas e então foram coletadas amostras na forma de pós, os quais foram desaglomerados em almofariz de ágata. As análises foram realizadas em um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu), alocado na Embrapa Instrumentação Agropecuária, com varredura padrão variando o ângulo 2θ de 10 a 80° a $1^\circ/\text{min}$. O tubo de raios X operou a 30 kV e 30 mA , com alvo de cobre ($\lambda=0,1540\text{ nm}$).

A TGA foi utilizada para avaliar a presença de impurezas nas amostras obtidas. No presente trabalho, esta análise foi realizada para a verificação de resíduos nas peças confeccionadas. Esta análise foi realizada utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra em pó em um cadinho de platina. Assim como nas amostras preparadas para DRX, as superfícies das peças foram raspadas e então foram coletadas amostras na forma de pós, os quais foram desaglomerados em almofariz

de ágata. As análises foram realizadas em equipamento TGA Q500 (TA Instruments), na Embrapa Instrumentação Agropecuária. Variou-se a temperatura de 23 a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético a 60 ml/min e fluxo de nitrogênio para purga da balança a 40 ml/min.

As imagens produzidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas a partir das superfícies e da superfície de fratura das amostras. As amostras foram colocadas em um suporte (*stub*) com fita condutiva de carbono. Não houve necessidade de metalização da amostra, uma vez que o material analisado é um semicondutor e permite condução. As imagens foram obtidas em um equipamento JSM-6510 (Jeol) a partir dos elétrons secundários, com aumento de 1000, 5000 e 10000 vezes, sendo a distância de trabalho de 13 mm. O equipamento utilizado possui como fonte de elétrons um cátodo de tungstênio, e voltagem de aceleração de 5 e 10 kV, e está alocado na Embrapa Instrumentação Agropecuária. Com as imagens obtidas foi calculado o tamanho médio de grãos das amostras. Este foi realizado pela medição do tamanho de 100 grãos, com três medições por grão, com o auxílio do software ImageJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

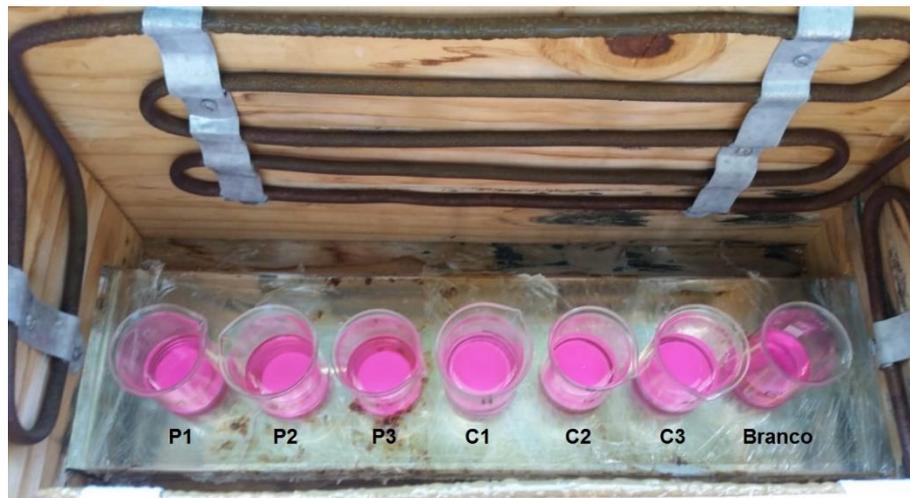
5.3 Ensaios fotocatalíticos

A eficiência fotocatalítica das peças foi avaliada a partir da degradação, em duplicata, de uma solução (5mg/L) de RB sob radiação UVC gerada por quatro lâmpadas de 15W (Philips), em uma câmara com refrigeração à água fria. As amostras foram submersas em 20 mL da solução do corante, as quais foram mantidas em câmara escura por 1 hora, a fim de atingir o equilíbrio adsorção-dessorção do corante na superfície do fotocatalisador. Posteriormente, as lâmpadas UVC e o banho termostático, foram ligados. Para as medidas de absorvância do corante, foram realizadas análises em espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis (Agilent) com faixa de varredura de 400 a 800 nm, a 4800 nm/min. As análises foram realizadas em tempos: após 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de fotocatalise. Pela Figura 13 é possível visualizar a câmara de degradação utilizada e o posicionamento das amostras.

Figura 13 – Câmara de degradação utilizada nos experimentos. (a) Vista exterior da câmara de degradação. (b) Posicionamento das amostras dentro da câmara de degradação para a realização dos ensaios fotocatalíticos.



(a)



(b)

Fonte: Do autor.

Segundo Rahman et al. (2013), a degradação fotocatalítica de corantes depende apenas da concentração do corante, uma vez que a concentração de água é muito maior do que a do corante. Isto indica que apenas a concentração do corante varia durante a fotocatalise, portanto seguindo a cinética de uma reação de pseudo primeira ordem. O estudo cinético foi realizado a partir do ajuste da curva de degradação fotocatalítica para uma reação de pseudo-primeira ordem a partir da

relação entre a concentração de corante e o tempo, expressa pela Equação 9 (RAHMAN et al., 2013).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k't, \quad (9)$$

sendo:

C: concentração de corante;

C₀: concentração inicial de corante;

k' = k [SA], k é a constante de velocidade e [SA] é a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador.

t: tempo.

A partir da Equação 9 foi possível calcular o tempo de meia vida, como descrito na Equação 10 (RAHMAN et al., 2013).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k'}, \quad (10)$$

onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida.

Para o estudo de reaproveitamento das peças, foram selecionadas uma amostra obtida por prensagem (P2) e outra obtida por colagem (C2), para a realização de 5 ciclos de fotocatalise. As análises foram feitas em duplicata. Os ciclos de fotocatalise foram realizados de maneira análoga aos ensaios fotocatalíticos contendo todas as amostras, porém com medição após 120 minutos. Ao final de cada ciclo, as amostras foram tratadas termicamente em um forno EDG 3000 (EDG Equipamentos) a 300 °C, por 3 horas, com taxa de aquecimento de 3 °C/min até 100 °C, e 5 °C/min de 100 °C até 300 °C, para eliminação de possíveis resíduos de corante adsorvidos na superfície das peças.

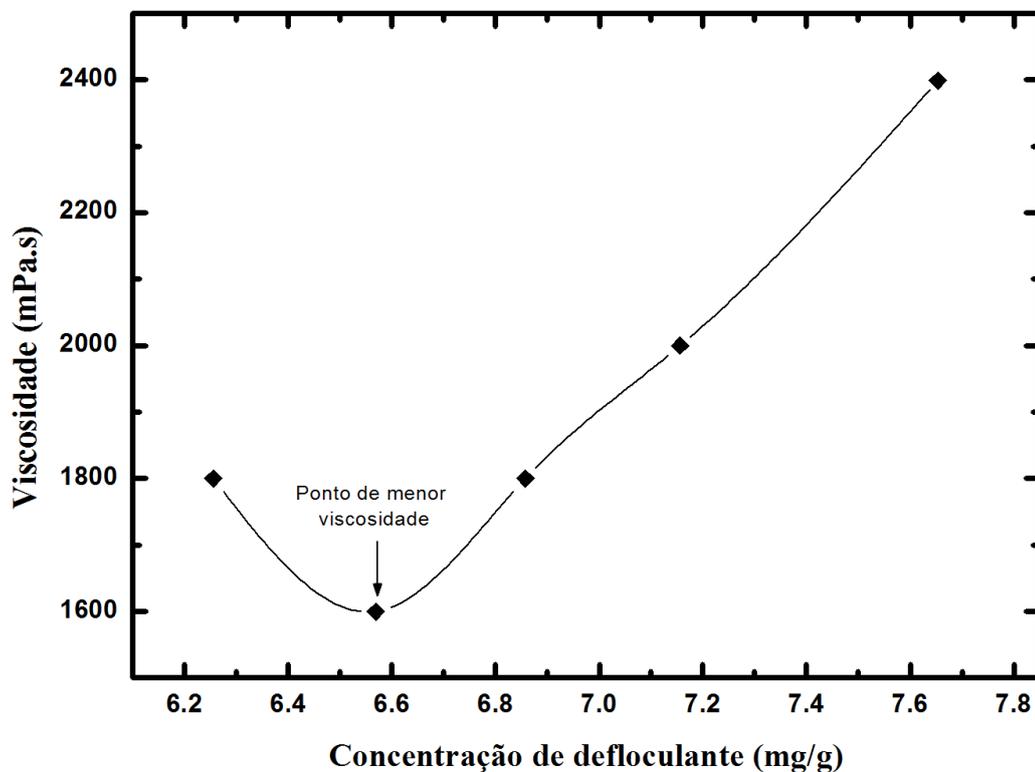
Por fim, com o intuito de avaliar a eficiência fotocatalítica das peças em função da concentração dos corantes, foram preparadas soluções de RB em diferentes concentrações: 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L e 50 mg/L. Nesta etapa foram utilizados os mesmos fotocatalisadores anteriormente selecionados (P2 e C2) e procedimento experimental similar para a fotocatalise, com medição de absorbância após 120 minutos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Curva de deflocação da barbotina

Para a otimização da barbotina utilizada na colagem, foi realizado um estudo de deflocação. Foi então obtida a curva de deflocação da barbotina, a qual está representada na Figura 14.

Figura 14 - Curva de deflocação a 25 °C da barbotina.



Fonte: Do autor.

A viscosidade mínima, de 1600 mPa.s, da barbotina ocorre com concentração de dispersante de aproximadamente 6,57 mg/g. Com a menor viscosidade a barbotina tende-se a facilitar o processo de preenchimento do molde, formando uma peça mais homogênea. Isto porque baixos valores de viscosidade resultam em uma melhor distribuição das partículas na barbotina e menor possibilidade de floculação, o que leva a um melhor empacotamento das partículas, melhor formação de camada, e evita a formação de bolhas de ar (CATAFESTA et al., 2007).

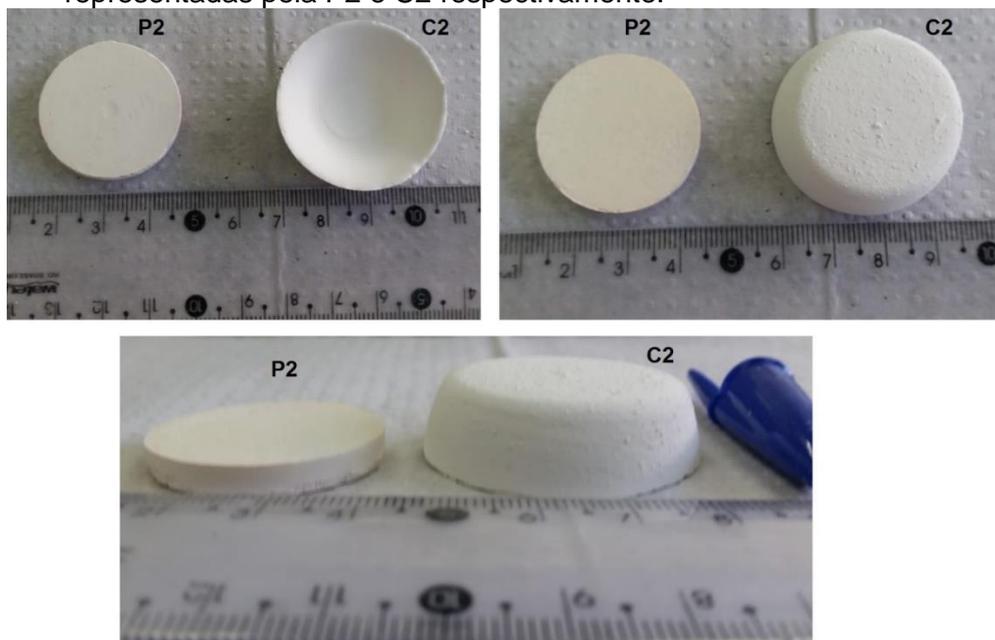
A fim de avaliar a influência da concentração de dispersante e da viscosidade, foram escolhidos para realizar a colagem o ponto de viscosidade mínima (6,57 mg/g)

e os dois pontos vizinhos, ambos com viscosidade de 1800 mPa.s, com concentração de dispersante de 6,26 mg/g e 6,86 mg/g. A partir das concentrações de barbotina selecionadas, foram realizadas a colagem, a secagem e a queima, conforme descrito no procedimento experimental, e elas foram submetidas às caracterizações físicas e estruturais.

6.2 Caracterizações Físicas

Na Figura 15 estão apresentadas as imagens das peças produzidas tanto por colagem quanto por prensagem.

Figura 15 – Imagens das amostras produzidas por prensagem e por colagem de barbotinas, representadas pela P2 e C2 respectivamente.



Fonte: Do autor.

As propriedades físicas avaliadas estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas das amostras produzidas.

Código da peça	P1	P2	P3	C1	C2	C3
Massa a verde (g)	17,49 ±0,03	17,33 ±0,17	17,31 ±0,05	21,5 ±1,9	22,5 ±1,1	21,73 ±0,54
Massa após tratamento térmico (g)	17,40 ±0,01	17,23 ±0,17	17,24 ±0,05	18,6 ±1,7	19,30 ±0,94	18,59 ±0,46
Diâmetro a verde (cm)	3,80	3,80	3,80	3,88 ±0,04	3,98 ±0,02	3,89 ±0,02
Diâmetro após tratamento térmico (cm)	3,13 ±0,01	3,13 ±0,02	3,19 ±0,01	3,72 ±0,04	3,78 ±0,05	3,71 ±0,03
Altura a verde (cm)	0,52 ±0,01	0,51 ±0,01	0,50 ±0,01	1,05 ±0,13	1,01 ±0,04	1,04 ±0,07
Altura após tratamento térmico (cm)	0,43 ±0,01	0,44 ±0,01	0,43 ±0,01	1,01 ±0,15	0,95 ±0,06	0,99 ±0,05
Densidade a verde (g/cm ³)	2,97 ±0,08	3,00 ±0,04	3,03 ±0,04

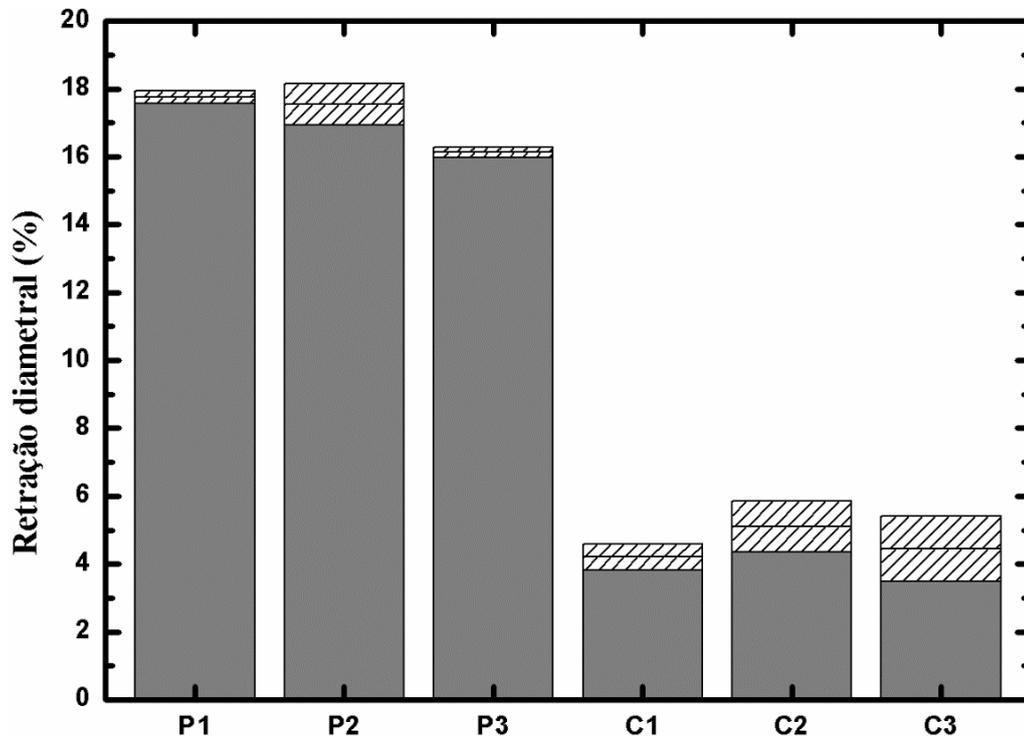
Fonte: Do autor.

Todas as amostras produzidas por prensagem apresentaram os mesmos valores de diâmetro a verde em decorrência ao diâmetro fixo do molde de prensagem. Não foi possível obter a densidade a verde das amostras obtidas por colagem devido ao seu formato irregular.

Os resultados de retração diametral, porosidade e densidade aparentes estão apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respectivamente. As demais propriedades avaliadas estão disponíveis no Apêndice A. Nas Figuras contendo gráficos de barra nos resultados apresentados, a parte hachurada das barras corresponde à soma dos

erros positivos e negativos dos resultados, sendo a média dos resultados representada por uma linha horizontal situada no meio dessa barra hachurada.

Figura 16 - Retração diametral apresentada pelas amostras após a queima.

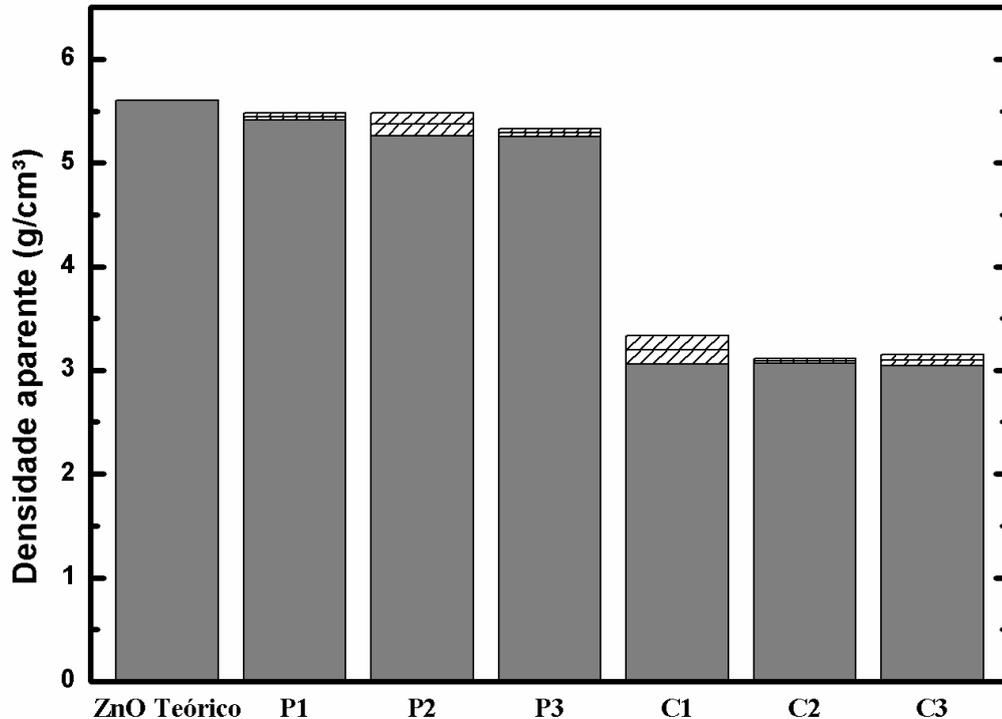


Fonte: Do autor.

Em relação às amostras prensadas, as amostras P1 e P2 apresentaram retração diametral semelhantes, enquanto a P3 apresentou uma retração ligeiramente menor, devido ao maior grau de empacotamento a verde das partículas causado pelo aumento do valor na prensagem.

Analisando-se as amostras obtidas por colagem, pode-se dizer que a retração diametral foi muito semelhante entre elas, o que demonstra que a variação na concentração de defloculante utilizada não promoveu impacto significativo nessa propriedade física. Por outro lado, o método de conformação tem grande impacto na retração diametral, onde é possível notar uma maior retração diametral das amostras obtidas por prensagem em relação às obtidas por colagem. Acredita-se que isto ocorre devido à maior presença de poros na amostra colada, dificultando a interação entre as partículas sólidas, restringindo as reações no estado sólido.

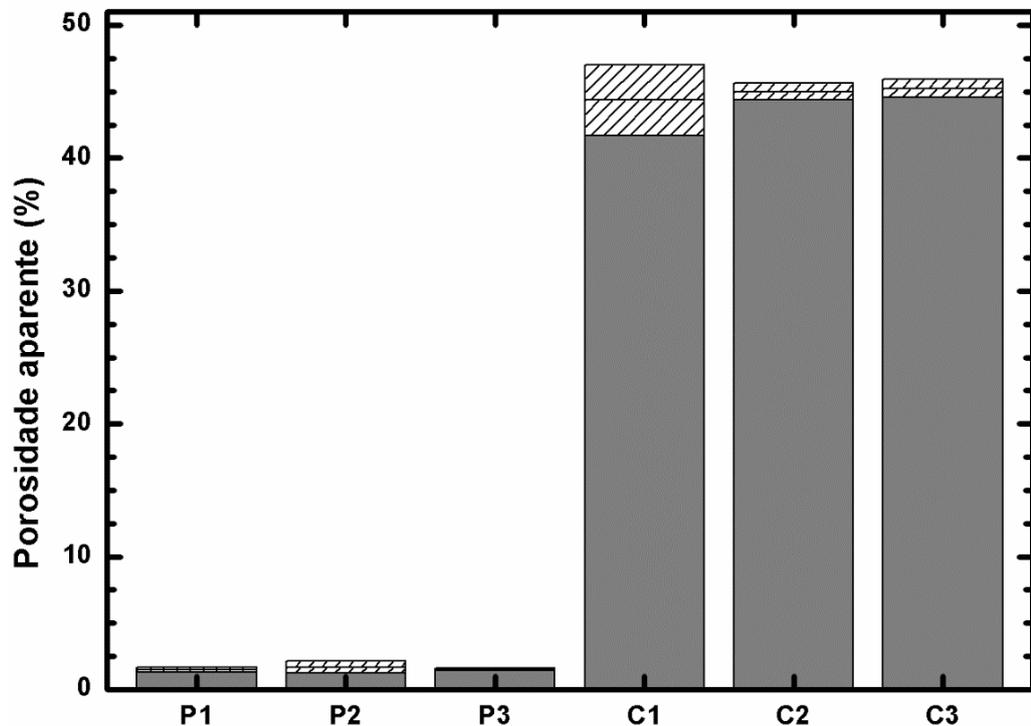
Figura 17 - Densidade aparente das amostras produzidas por prensagem e colagem após a queima, e a densidade teórica do ZnO.



Fonte: Do autor.

As densidades aparentes das amostras produzidas por colagem apresentaram valores semelhantes entre si. Similarmente, as amostras prensadas demonstraram comportamento muito semelhante. Entretanto a P3 possui densidade ligeiramente menor que as amostras P1 e P2, isto pode ser associada à menor retração diametral apresentada pela amostra após a queima. Nota-se que as densidades aparentes das amostras prensadas atingem valores próximos ao da densidade teórica de 5,6 g/cm³ (MONDAL; KANTA; MITRA, 2013) do ZnO, enquanto as amostras obtidas por colagem apresentam valores significativamente menores. As amostras prensadas possuem elevados valores de densidade a verde, estimados pela razão entre a massa e o volume, expressos no Apêndice A, portanto resultando em valores de densidade aparente após a queima elevados e próximo ao teórico.

Figura 18 - Porosidade aparente das amostras produzidas por prensagem e colagem, após a queima.



Fonte: Do autor.

De maneira análoga ao comportamento das amostras em relação à densidade aparente, as amostras possuem valores de porosidade aparente semelhantes entre si quando comparadas com as outras obtidas pelo mesmo método de conformação. Nota-se que após a queima, as amostras P1 e P2 atingiram valores de porosidade semelhantes à P3, a qual esperava-se possuir porosidade menor, porém a redução da cristalização secundária afetou a densificação e o fechamento de poros. Nessa propriedade, as amostras obtidas por colagem se destacaram por apresentar elevada porosidade, enquanto as prensadas obtiveram valores muito inferiores. Isto está em coerência com a densidade apresentada, pois a densidade de um corpo tende a aumentar com a diminuição da porosidade. Adicionalmente, as amostras prensadas possuem elevada densidade a verde, o que leva à uma dificuldade em manter a porosidade residual. Há um destaque para as amostras obtidas por colagem devido a elevada porosidade, uma vez que esta propriedade pode ter grande influência sobre a fotocatalise. Isto indica que o método de conformação altera significativamente as propriedades físicas das amostras obtidas.

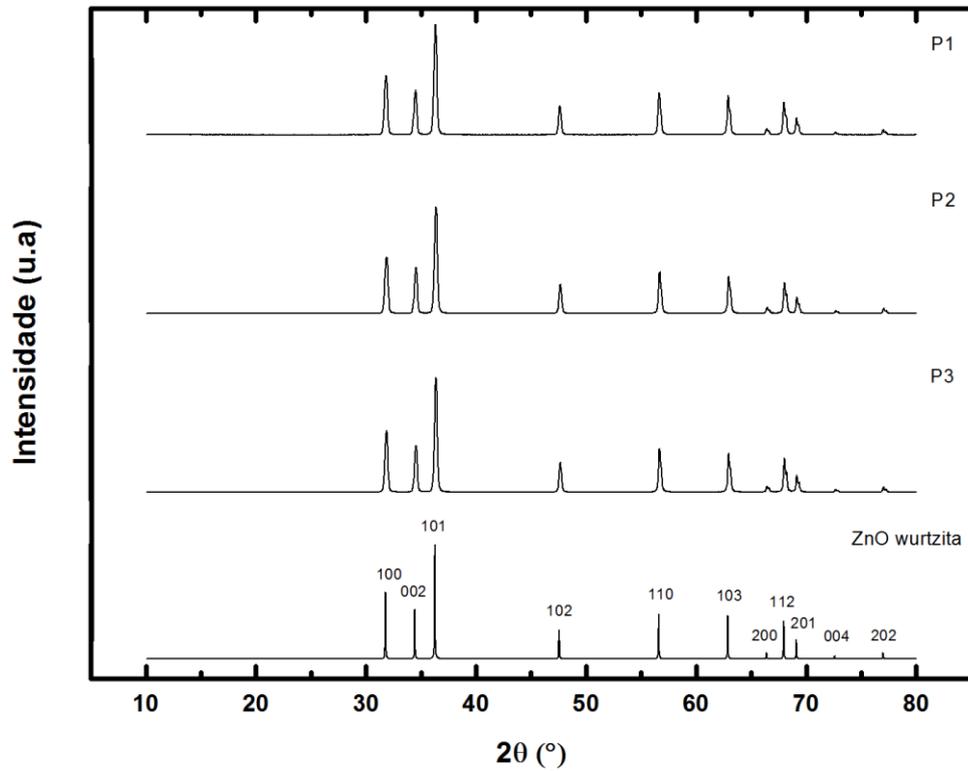
6.3 Caracterizações Estruturais

Com o intuito de estudar as propriedades estruturais das peças, as mesmas foram caracterizadas por DRX, análise térmica, FTIR, MEV e MEV-EDS.

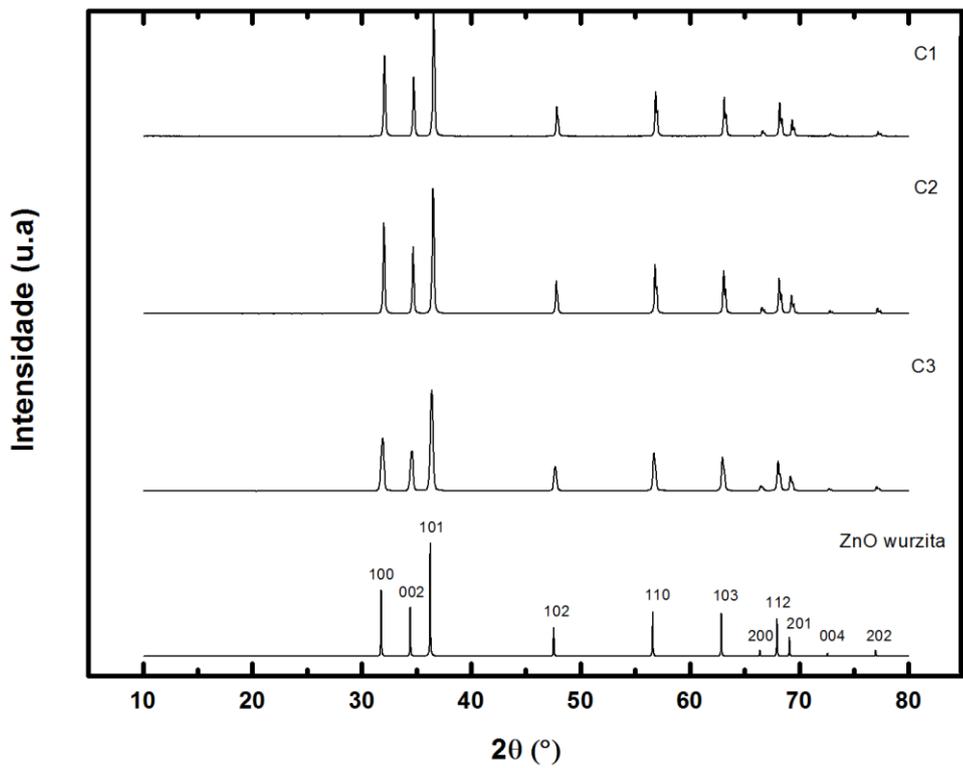
Os difratogramas de raios X, Figura 19, foram obtidos para as peças obtidas por prensagem e colagem. Os difratogramas teóricos da estrutura wurtzita e da alumina foram adicionados aos gráficos para melhor compreensão dos dados obtidos pela análise realizada. A ficha cristalográfica do ZnO wurtzita foi produzido com o auxílio do software PowderCell (KRAUS; NOLZE, 1996) e com os dados de célula obtidos a partir dos dados produzidos por (SAWADA; WANG; SLEIGHT, 1996). Similarmente a ficha cristalográfica da alumina foi produzida utilizando-se o PowderCell e com informações obtidas a partir do trabalho produzido por (BALLIRANO; CAMINITI, 2001).

Os difratogramas revelaram a presença do ZnO com estrutura wurtzita nas peças produzidas. Todas as amostras apresentam elevada cristalinidade, não ocorreu deslocamento de picos em nenhum caso, e não é possível observar orientação preferencial de planos. Além disso, nas peças produzidas por colagem não há nenhum pico correspondente a espécies relacionadas à alumina, o que demonstra que não houve contaminação detectável pela técnica de DRX durante o processo de moagem.

Figura 19 - Difração de raios X das peças produzidas por (a) prensagem e (b) colagem.



(a)

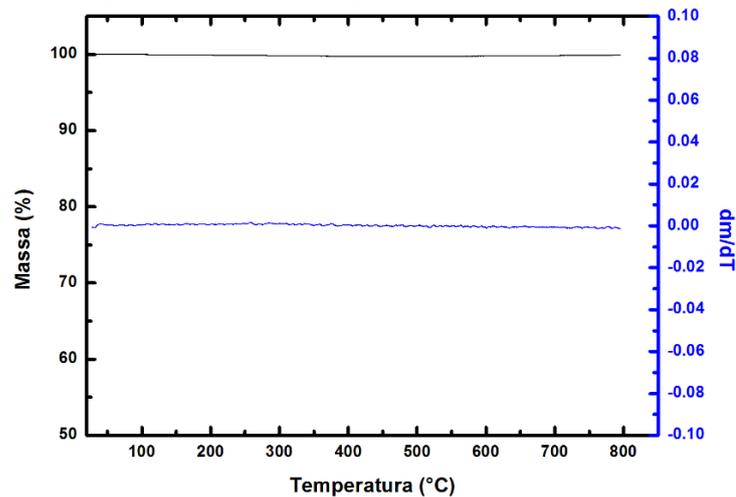


(b)

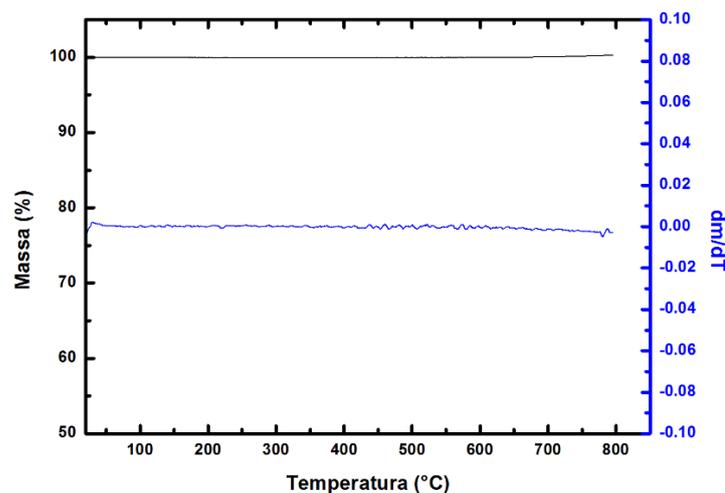
Fonte: Do autor.

As peças P2 e C2 foram selecionadas para análise de TGA. Os resultados estão representados na Figura 20.

Figura 20 – Análise termogravimétrica das peças produzidas por (a) prensagem e (b) colagem.



(a)



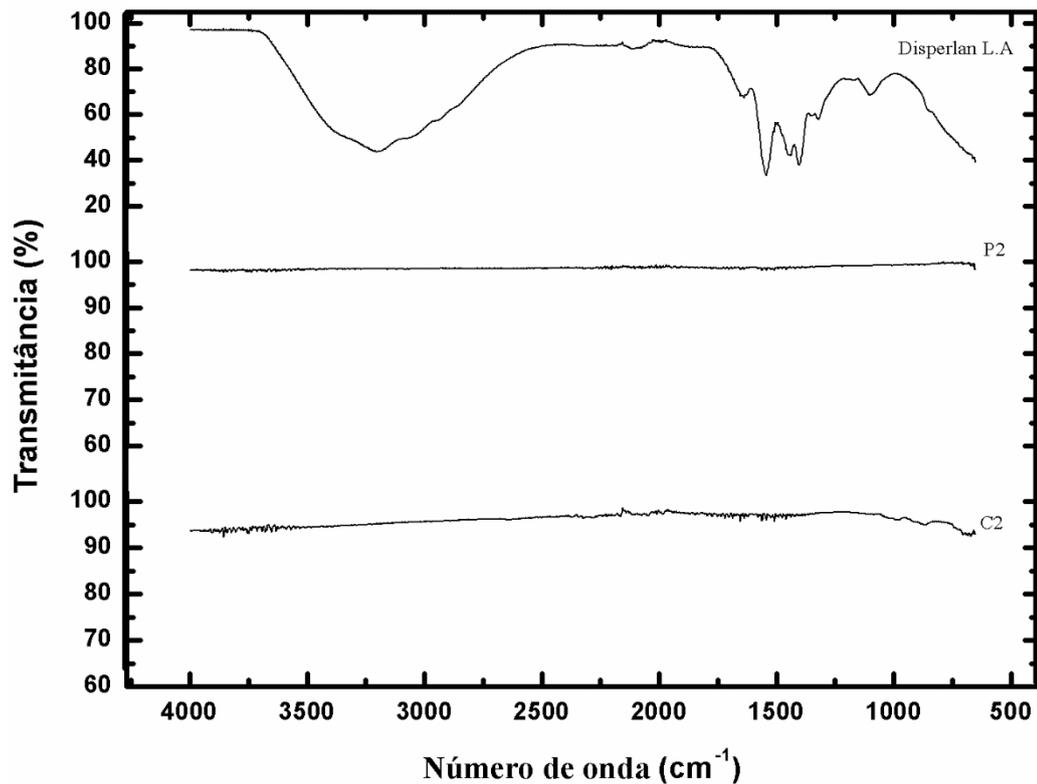
(b)

Fonte: Do autor.

A análise termogravimétrica revela que praticamente não há perda de massa nas amostras durante o aquecimento até 800 °C. Isto indica que não há presença de dispersante e outros compostos orgânicos nas peças produzidas, o que evidencia que toda a matéria orgânica foi totalmente eliminada na etapa de tratamento térmico das peças.

Na Figura 21 estão representados os resultados da FTIR, sendo as peças C2 e P2 selecionadas para a análise.

Figura 21 - Espectros de FTIR das amostras P2 e C2, e do dispersante Disperlan L.A.

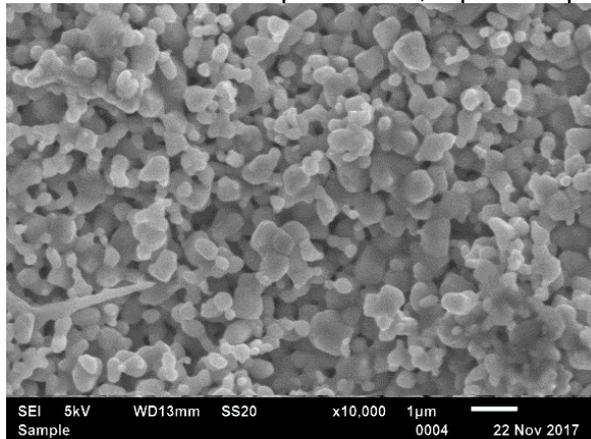


Fonte: Do autor

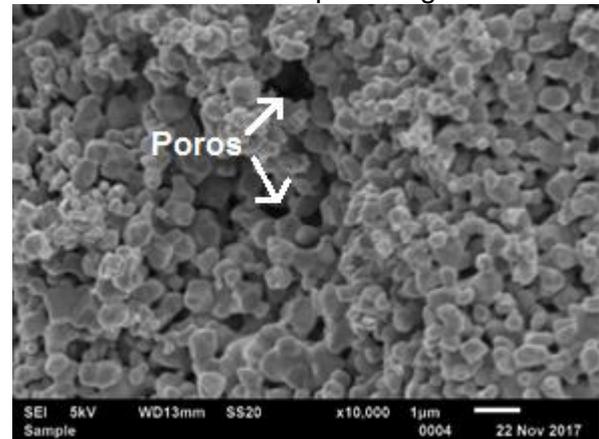
É possível observar várias bandas no espectro do Disperlan L.A. A banda de 3750 a 3100 cm^{-1} corresponde ao grupo hidroxila da água, enquanto a banda de 3100 a 2850 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H. A banda associada ao número de onda de 1700 cm^{-1} é associada às vibrações de estiramento da ligação C=O do grupo COOH. No espectro do dispersante, as bandas associadas aos números de onda de 1550, 1450, e 1400 cm^{-1} correspondem ao estiramento da ligação C-O, havendo esses deslocamento de banda devido a presença de espécies de carboxilatos protonados e complexos de íons de amônio com grupos carboxilatos (TANG, HUANG, *et al.*, 1999). Pelo espectro, verifica-se que as amostras P2 e C2 não apresentam grupos orgânicos adsorvidos em sua superfície.

A Figura 22 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície das peças.

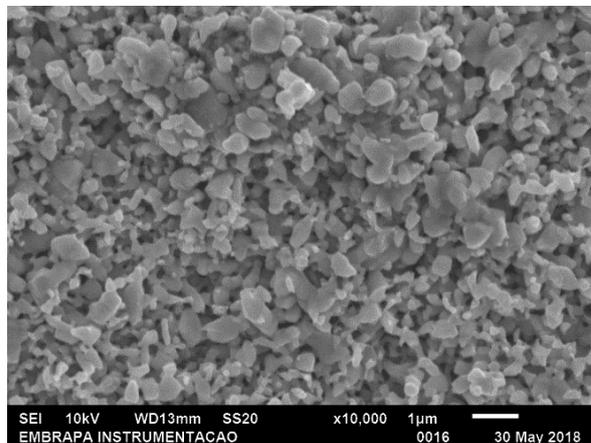
Figura 22 - Superfície das amostras (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) C1, (e) C2, e (f) C3 com aumento de 10000 vezes. Destaque para grãos achatados e formação de pescoço nas amostras prensadas, e para os poros das amostras obtidas por colagem.



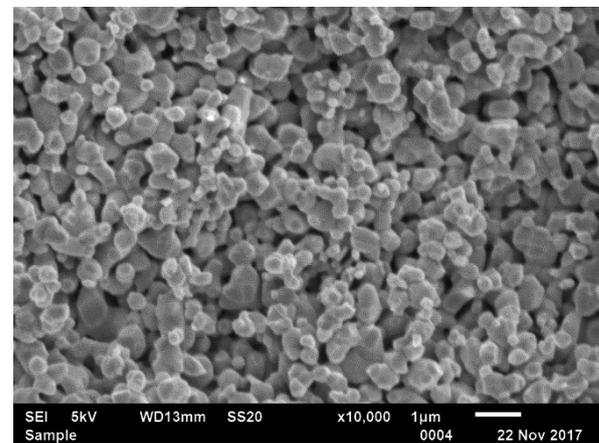
(a)



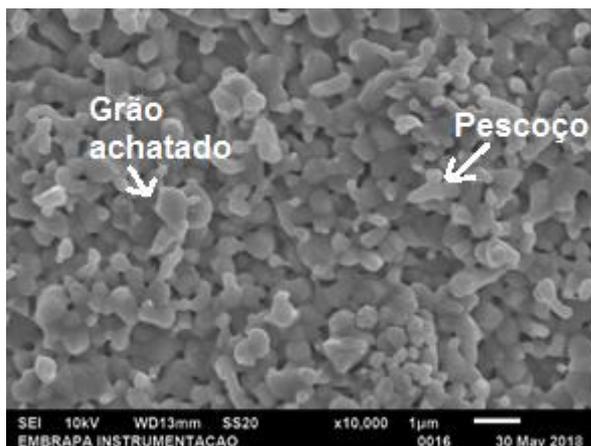
(d)



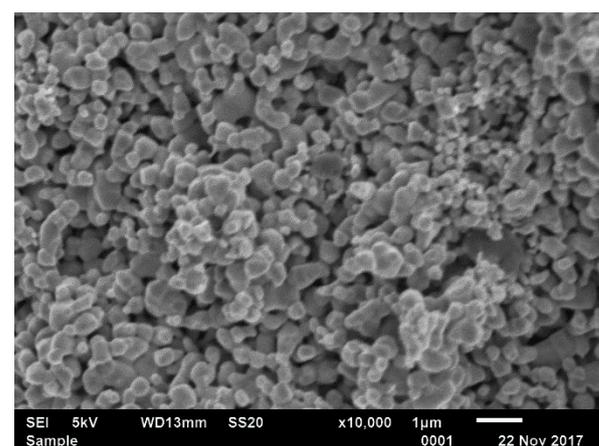
(b)



(e)



(c)



(f)

Fonte: Do autor.

Os grãos das amostras obtidas por prensagem possuem aspecto mais achatado quando comparados com os grãos das amostra obtidas por colagem, o que

pode estar relacionado ao processo de sinterização mais avançado que ocorreu nessas amostras. Com o aumento da pressão de compactação, o contato entre as partículas é maior e a sinterização mais efetiva (NIESZ, 1996). É possível observar nas amostras obtidas, que o aumento da pressão promove uma maior tendência na formação de pescoços das amostras prensadas, com diminuição da porosidade e consequente aumento na sinterização. As amostras obtidas por colagem apresentam maior quantidade de poros, os quais estão distribuídos por toda a superfície da amostra. O tamanho médio dos grãos das superfícies das amostras obtidas estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 - Tamanho médio de grãos das superfícies das amostras produzidas.

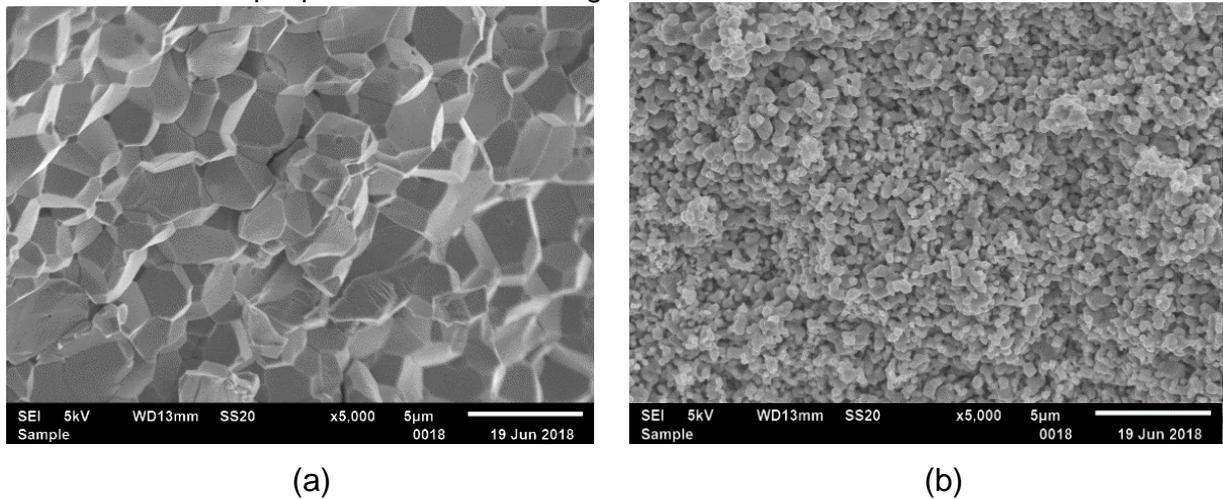
Código da peça	Tamanho médio de grãos (μm)
P1	$0,62 \pm 0,22$
P2	$0,64 \pm 0,24$
P3	$0,67 \pm 0,22$
C1	$0,50 \pm 0,14$
C2	$0,42 \pm 0,16$
C3	$0,52 \pm 0,16$

Fonte: Do autor.

Nota-se que os tamanhos médios de grãos das amostras obtidas por prensagem são semelhantes entre si, o que indica que o aumento de pressão, dentro do intervalo de pressão estudado, não impactou de forma significativa o crescimento de grãos. De forma semelhante para as amostras obtidas por colagem, praticamente não houve diferença no tamanho médio de grãos das amostras obtidas. Isto demonstra que a variação da concentração de defloculante, dentro do intervalo estudado, não apresenta influência significativa no crescimento de grãos. Em geral, os grãos das superfícies das amostras obtidas por colagem são ligeiramente menores e mais homogêneos quando comparados com os das amostras obtidas por prensagem.

A Figura 23 apresenta as imagens da superfície de fratura das amostras P2 e C2.

Figura 23 – Superfície de fratura das amostras (a) P2 e (b) C2 com aumento de 5000 vezes. Destaque para os tamanhos de grãos das amostras.



Fonte: Do autor.

Observa-se que as amostras obtidas por prensagem apresentam maior densificação e crescimento de grãos do que as amostras obtidas por colagem. Isto justifica a maior densidade aparente, conforme apresentado na Figura 17. A densificação é favorecida em amostras com maior empacotamento de partículas (e consequentemente maior densidade a verde). Assim como a densidade, o crescimento de grãos também está relacionado com o seu empacotamento, uma vez que a taxa de movimento de contorno de grão é proporcional à taxa de movimentação dos átomos através dos contornos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). A microestrutura obtida no interior da peça apresentou um crescimento muito grande de grãos se comparada com a superfície. O gradiente de pressão previamente mencionado pode promover diferenças entre os tamanhos de grãos entre regiões (crescimento anormal de grão) da amostra prensada. Isto pode ocorrer devido ao crescimento desproporcional durante o tratamento térmico, sendo que este crescimento desproporcional é ocasionado pela falta de homogeneidade na densidade promovida pela fricção entre as partículas e o molde (LEE et al., 2018). Já as amostras obtidas por colagem não apresentaram tais características devido à característica desse método de conformação, que permite obtenção de peças com elevada porosidade. O empacotamento durante a prensagem e a densificação promoveram o fechamento de poros nas amostras prensadas, o que resultou em uma baixa porosidade aparente, conforme apresentado na Figura 18. Por outro lado, as amostras obtidas por colagem apresentaram elevada porosidade aparente, o que

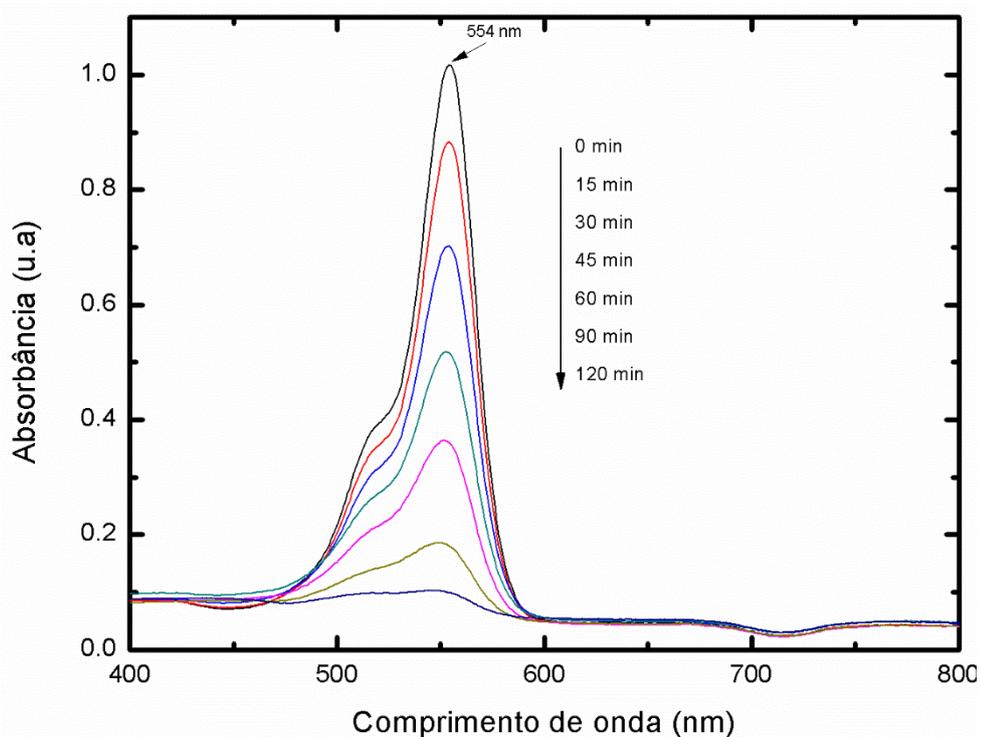
significa que a compactação durante a colagem de barbotina foi menor do que na prensagem e homogênea, e assim resultou em uma menor densificação.

6.4 Ensaios Fotocatalíticos

Neste tópico, foi avaliada: a capacidade fotocatalítica de todas das peças obtidas e o respectivo estudo cinético, o potencial para reuso, e um estudo variando a concentração do corante RB.

Para o estudo cinético, o espectro da RB foi obtido de tempos em tempos, de 0 a 120 minutos, conforme representado na Figura 24, o qual utilizou-se a amostra C2.

Figura 24 - Espectro de absorção UV-Vis da solução de RB e o perfil de decaimento do espectro durante a fotocatalise

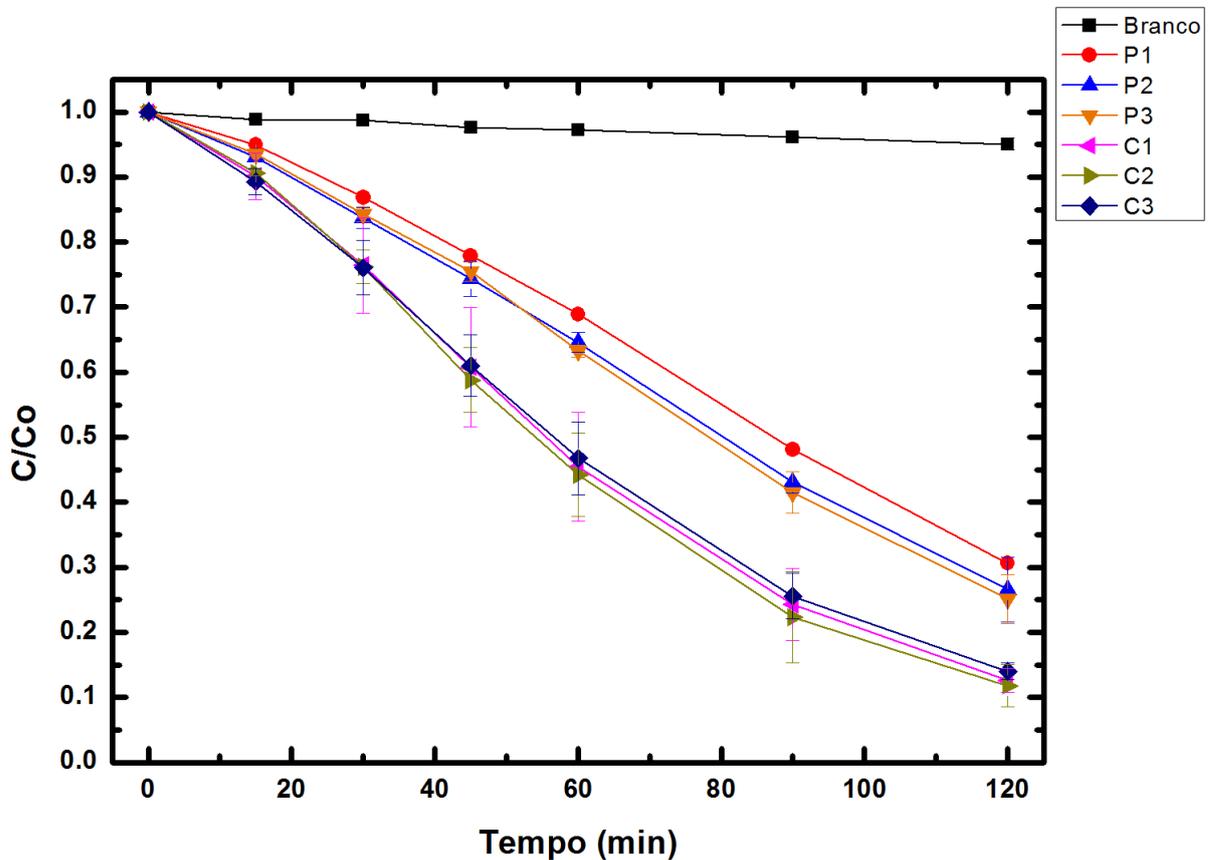


Fonte: Do autor.

Observa-se a partir da Figura 24 que absorção máxima da solução de RB é de 554 nm.

As amostras produzidas foram utilizadas como fotocatalisadores para a degradação da RB, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Evolução da concentração relativa da RB em função do tempo de irradiação.



Fonte: Do autor.

De acordo com a Figura 25, observa-se que o desempenho fotocatalítico das amostras obtidas por colagem é maior do que as obtidas por prensagem, uma vez que houve degradação acima de 85% do corante, enquanto que com a utilização das peças obtidas por prensagem, a degradação variou entre 70% e 75%. Acredita-se que isto ocorreu devido à maior presença de poros apresentados pelas amostras obtidas por colagem, em relação às obtidas por prensagem. Ao comparar a eficiência das peças conformada pelo mesmo método, verifica-se que não houve variação significativa entre as amostras.

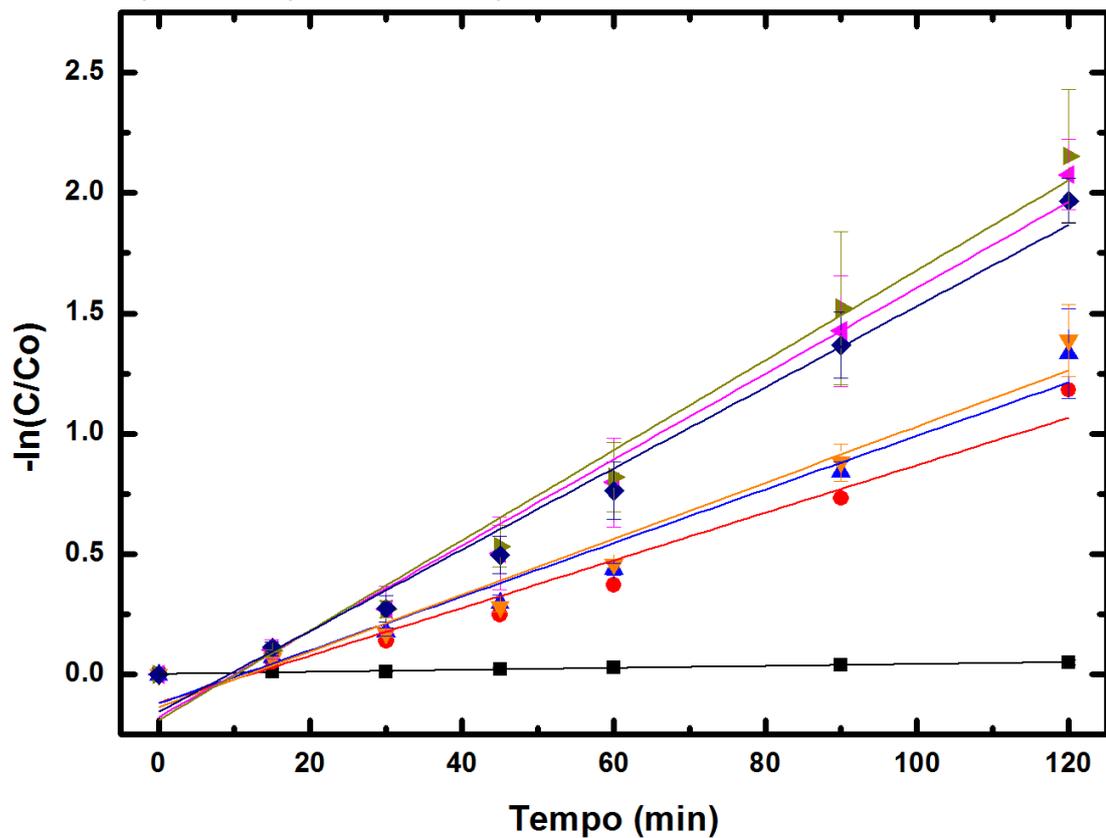
Em um estudo realizado por Gonçalves (2017), pós de ZnO sintetizados pelas rotas químicas dos precursores poliméricos e pelo método sol-gel promoveram a degradação fotocatalítica de 88% de 25 mL de uma solução de RB a 5mg/L em 180 minutos sob exposição de radiação UVC. Segundo Dias et al. (2016), pós finos de

ZnO comercial submetido a moagem de alta energia promoveram praticamente degradação total de 50 mL de RB (5mg/L) em 45 minutos sob exposição de radiação UVC. Jia, Tian e Liu (2015) sinterizaram partículas esféricas micrométricas de ZnO pelo método de precipitação e promoveram com estas partículas a degradação completa de uma solução de 100 ml de RB (1.10^{-5} mol/L) em 80 minutos. As amostras produzidas por colagem de barbotina demonstraram desempenhos fotocatalíticos superiores às obtidas pelas rotas químicas apresentadas, entretanto apresentam desempenhos inferiores aos pós obtidos por moagem de alta energia e levemente inferiores às partículas micrométricas. Segundo Gonçalves (2017), resíduos de síntese adsorvidos na superfície do fotocatalisador podem competir com sítios ativos e prejudicar a eficiência fotocatalítica dos pós produzidos por rota química, o que pode explicar a melhor eficiência fotocatalítica das amostras produzidas em relação aos pós obtidos por Gonçalves (2017).

Baggio (2017) promoveu a degradação de 70% de uma solução de RB (2,5 mg/L) sob radiação UVC utilizando filmes finos de ZnO após 180 minutos, e de 65% utilizando filmes finos de ZnO:N sob as mesmas condições. A técnica da pirólise com pulverização catódica foi utilizada por Jayaraman, Hernández-Gordillo e Bizarro (2018) para a obtenção de filmes finos de ZnO, os quais obtiveram degradação máxima de 100% uma solução de índigo carmin (5 mg/L) em 120 minutos. As amostras obtidas por colagem no presente trabalho apresentaram eficiência fotocatalítica inferior ao resultado apresentado por Jayaraman, Hernández-Gordillo e Bizarro (2018), e superior aos filmes finos obtidos por Baggio (2017).

Na Figura 26 estão representados gráficos do $-\ln(C/C_0)$ pelo tempo, obtidos a partir do gráfico da Figura 25 e pela Equação 9.

Figura 26 – Ajuste de cinética de primeira ordem da degradação fotocatalítica da RB promovida pelas amostras produzidas.



Fonte: Do autor.

Pelos perfis das curvas da Figura 26, é possível observar uma cinética de reação de primeira ordem para todas as amostras. Na Tabela 6 estão expressos os valores médios de k' , R^2 e tempo de meia vida para as curvas apresentadas, sendo k' o coeficiente angular da linha tendência de cada amostra, e o tempo de meia vida obtido pela Equação 10.

Tabela 6 - Valores de k' , R^2 e $t_{1/2}$ das reações de primeira ordem.

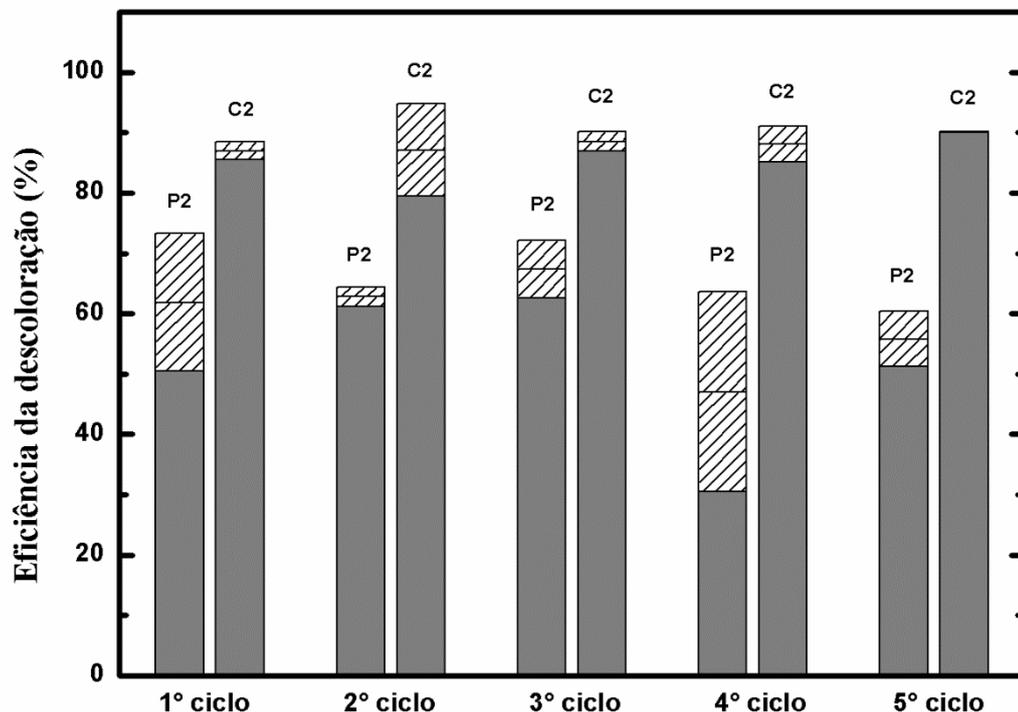
Código da peça	RB	P1	P2	P3	C1	C2	C3
k' ($10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$)	4,1	98,7	111,2	116,5	178,3	186,8	168,6
$t_{1/2}$ (min)	1714,3	70,2	62,8	59,8	39,0	37,5	41,2
R^2	0,980	0,948	0,955	0,952	0,974	0,974	0,977

Fonte: Do autor.

A partir dos valores da constante de velocidade k' é possível reafirmar que as amostras obtidas por colagem apresentaram superior eficiência fotocatalítica em relação às demais amostras. Adicionalmente, as amostras obtidas pelo mesmo método de conformação apresentaram comportamento semelhantes entre si, analogamente à Figura 25. A solução de corante na ausência dos fotocatalisadores levaria mais de 24 horas para atingir 50% da concentração inicial, enquanto com as amostras obtidas por colagem esse tempo diminui para uma média de 40 minutos.

Com o intuito de avaliar o reuso das amostras, as amostras P2 e C2 foram submetidas a 5 ciclos de fotocatalise conforme apresentando na Figura 27. A amostra C2 foi selecionada por ter sido obtida a partir do ponto de menor viscosidade de barbotina, enquanto a P2 foi escolhida por apresentar eficiência fotocatalítica satisfatória e ter sido obtida com pressão intermediária entre a P1 e a P3.

Figura 27 – Ciclos de degradação fotocatalítica de RB das amostras P2 e C2



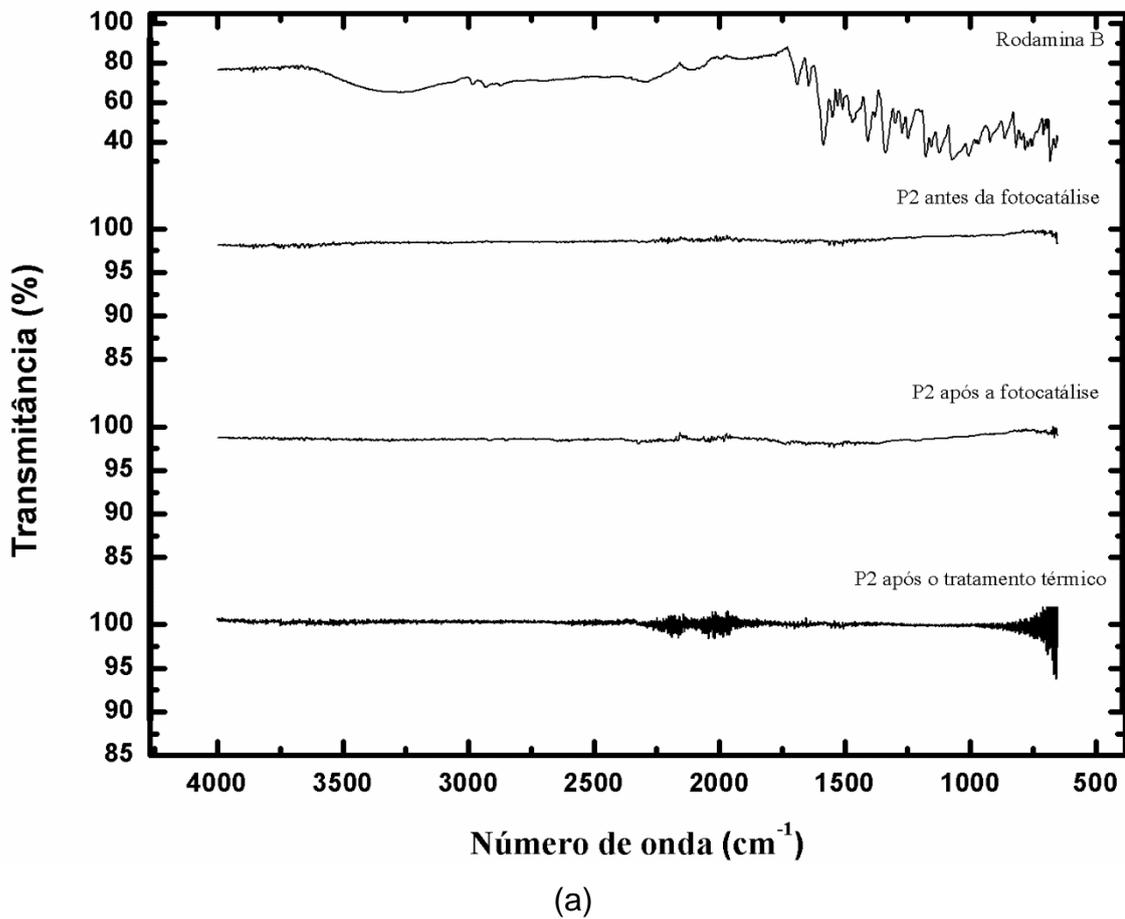
. Fonte: Do autor.

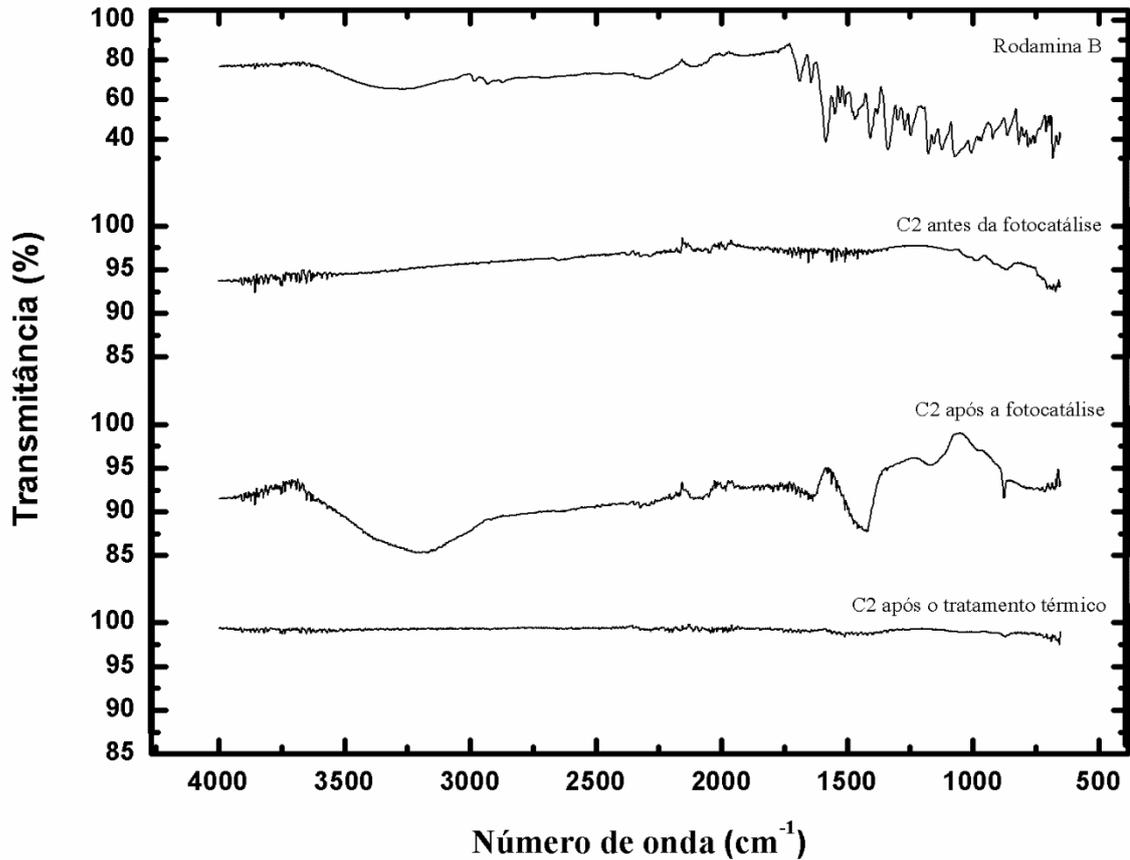
Em geral, as peças demonstraram serem reaproveitáveis, sendo este processo de simples e de grande facilidade. A amostra C2 manteve sua eficiência fotocatalítica do primeiro ao último ciclo, sendo que se levar em conta a média de cada ciclo essa eficiência não variou. Apesar da P2 se mostrar também reaproveitável, a sua

eficiência fotocatalítica se demonstrou mais variável quando em comparação com a C2. Em relação à amostra P2, houve um decréscimo da eficiência fotocatalítica após o 3º ciclo.

Para melhor entendimento destes resultados, análises de FTIR e MEV foram realizadas antes e após os 5 ciclos de fotocatalise. Com o intuito de observar a presença do corante utilizados neste trabalho nas amostras utilizadas, foi realizada a análise FTIR das amostras antes e depois da fotocatalise, e após o tratamento térmico, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28 – Comparação do FTIR antes e depois da fotocatalise e após o tratamento térmico das amostra (a) P2 e (b) C2 com o FTIR da RB.





(b)

Fonte: Do autor.

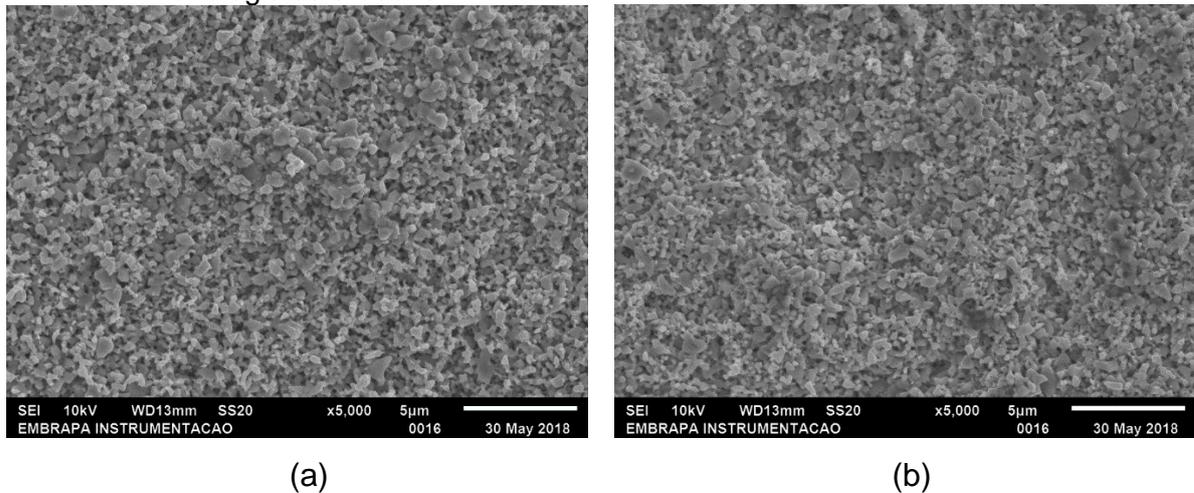
As bandas da RB podem ser classificadas como: 3700-3000 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos hidroxila; 3000-2950 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo $-\text{CH}_2-$; 2950-2910 cm^{-1} atribuída ao estiramento do grupo $-\text{C}-\text{CH}_3$; a banda 1730-1660 cm^{-1} é referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$; 1650-1630 cm^{-1} corresponde à vibração $\text{C}-\text{N}$; 1365-1310 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo C -arila; 1025-990 cm^{-1} é atribuída à vibração $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ (JING-YI et al., 2007). No espectro de FITR da RB também estão presentes as bandas: 2000-1750 cm^{-1} referente ao estiramento $\text{C}-\text{H}$ aromático; a vibração do anel aromático é responsável pelas bandas 1620-1565 cm^{-1} , 1540-1520 cm^{-1} e 1490-1430 cm^{-1} ; 1560-1540 é atribuída à vibração do heterociclo; 1430-1365 é atribuída ao dobramento $\text{C}-\text{H}$; 1310-1050 é atribuída ao estiramento $\text{C}-\text{O}$; 990-900 é atribuída ao dobramento $\text{C}=\text{C}$; 900-650 cm^{-1} é referente ao dobramento $\text{C}-\text{H}$ fora do plano.

Observa-se que não há a presença de RB na amostra P2 em nenhuma etapa de sua utilização. Isto se deve à sua baixa porosidade, o que não permite a adsorção do corante na superfície da amostra. Por outro lado, a amostra C2 apresentou o

corante adsorvido em sua superfície após a fotocatalise, o que relaciona com a sua maior porosidade quando comparada à P2. Após o tratamento térmico, as amostras não apresentaram as bandas previamente citadas, o que demonstra que esta etapa foi eficiente na eliminação do corante.

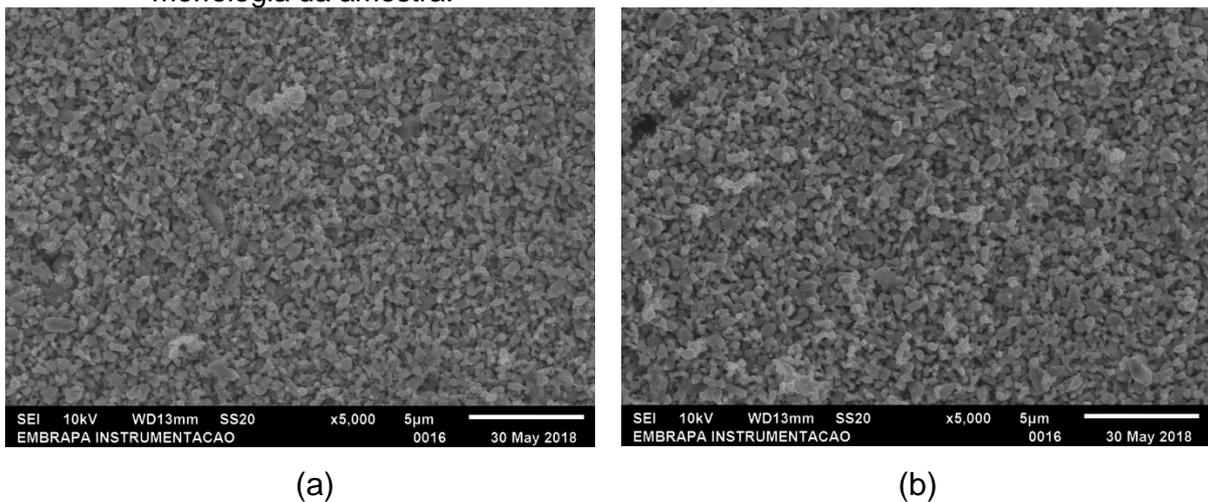
Na Figuras 29 e 30 estão apresentadas comparações entre as superfícies antes e depois da fotocatalise das amostras P2 e C2.

Figura 29 - Superfície da amostra P2 (a) antes e (b) depois da fotocatalise. Destaque para a morfologia da amostra.



Fonte: Do autor.

Figura 30 - Superfície da amostra C2 (a) antes e (b) depois da fotocatalise. Destaque para a morfologia da amostra.



Fonte: Do autor.

Pelas Figuras 29 e 30 é possível notar que após os ciclos de fotocatalise praticamente não houve mudanças na morfologia das superfícies das amostras, o que indica a estabilidade dessas amostras pra a reutilização.

Em adição, foram medidas as massas das amostras após cada ciclo de fotocatalise, a fim de averiguar possíveis perdas durante o processo. Nas Tabelas 7 e 8 estão representados os valores das massas das amostra P2 e C2, respectivamente, após cada ciclo de fotocatalise, assim como a perda de massa relativa.

Tabela 7 - Massas e perdas relativas de massas da amostras P2 após cada ciclo de fotocatalise.

Ciclo	Massa após o ciclo (g)	Perda relativa de massa após o ciclo (%)	Perda de massa acumulada (%)
0	17,213 (inicial)
1	17,209	0,02	0,02
2	17,208	0,01	0,03
3	17,205	0,02	0,05
4	17,203	0,01	0,06
5	17,198	0,03	0,09

Fonte: Do autor.

Tabela 8 - Massas e perdas relativas de massas da amostras C2 após cada ciclo de fotocatalise.

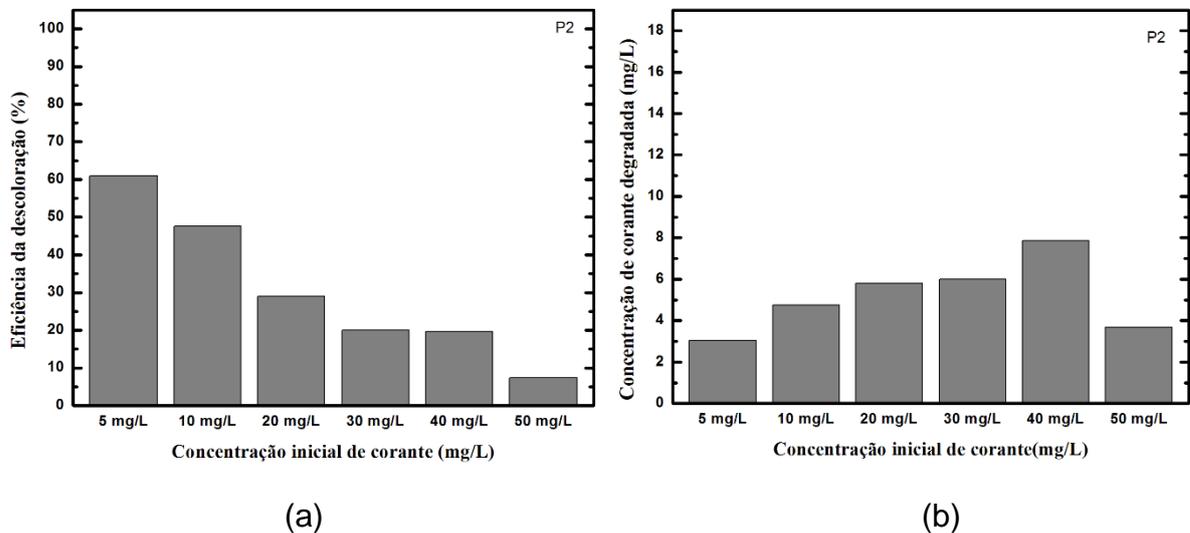
Ciclo	Massa após o ciclo (g)	Perda relativa de massa após o ciclo (%)	Perda de massa acumulada (%)
0	19,117 (inicial)
1	19,116	0,01	0,01
2	19,110	0,03	0,04
3	19,110	0,00	0,04
4	19,105	0,02	0,06
5	19,097	0,04	0,10

Fonte: Do autor.

Após os ciclos de fotocatalise, praticamente não houve perda de massa das amostras, o que demonstra a viabilidade de seu reuso. Outro importante fator a ser considerado, é a facilidade de se reutilizar as amostras: elas foram retiradas manualmente do meio, sem utilização de equipamentos como centrífuga, e tratadas termicamente, tornando-se disponíveis imediatamente após o tratamento térmico.

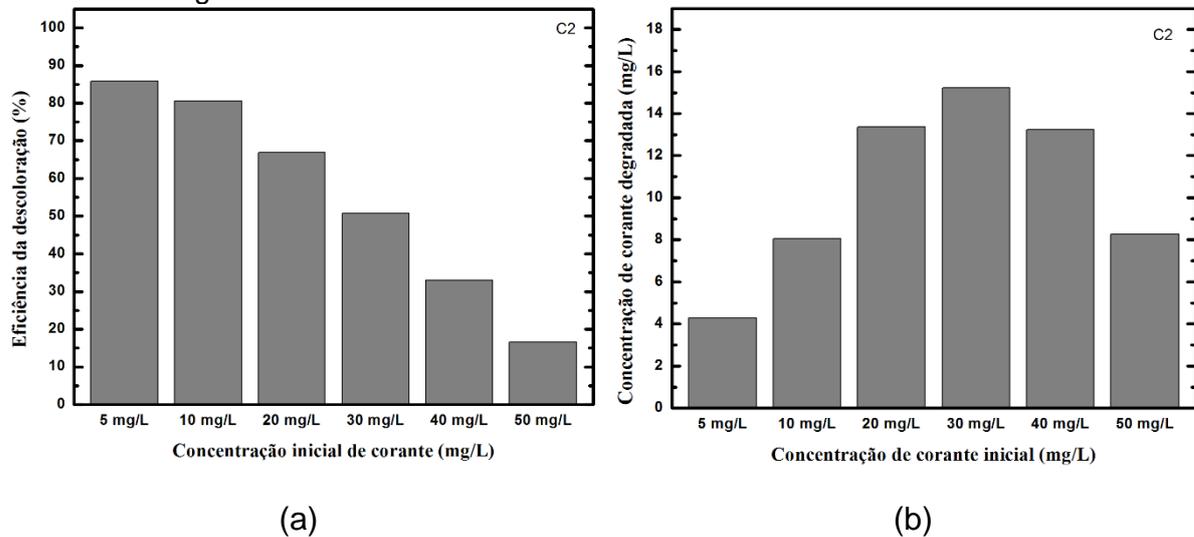
As amostras produzidas apresentaram desempenhos satisfatórios para a degradação fotocatalítica de uma solução de RB a 5 mg/L, entretanto é desejável a degradação de soluções com maiores concentrações de corante. Com o propósito de avaliar a eficácia das amostras para a degradação de soluções mais concentradas de corante, as amostras P2 e C2 foram selecionadas para realizar a degradação fotocatalítica de soluções contendo até 50 mg/L de RB conforme apresentando nas Figura 31 e 32.

Figura 31 - Degradação fotocatalítica de soluções contendo 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L de RB promovida pela amostra P2 após 120 minutos. Em a) está representada a eficiência da descoloração e em b) está representada a concentração de corante degradada.



Fonte: Do autor.

Figura 32 – Degradação fotocatalítica de soluções contendo 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L de RB promovida pela amostra C2 após 120 minutos. Em a) está representada a eficiência da descoloração e em b) está representada a concentração de corante degradada.



Fonte: Do Autor.

Verifica-se que a amostra C2 proporcionou maior porcentagem de descoloração em relação a amostra P2. C2 apresentou descoloração de 65% para a solução de 20 mg/L, 50% para a solução de 30 mg/L e 30% para a solução de 40mg/L. Soni et al. (2015) realizou um estudo da degradação de soluções de RB com concentrações 10, 20, 30 e 40 mg/L promovida pela atividade fotocatalítica de nanopartículas de ZnO. Aproximadamente 65% da RB 10 mg/L foi degradada em 120 minutos utilizando-se 15 mg de nanopartículas de ZnO, consideravelmente menos do que o resultado obtido pela C2 (80%). Acima de 10mg/L a porcentagem de descoloração diminuiu em aproximadamente 20% de descoloração. Para concentrações de 30 e 40 mg/L, as nanopartículas utilizadas Soni et al. (2015) promoveram cerca de 10% e 12% de descoloração respectivamente. Desta forma, a amostra C2 possui desempenho fotocatalítico muito superior às nanopartículas obtidas por Soni et al. (2015), e também a perda de desempenho fotocatalítico com o aumento da concentração de corante destas nanopartículas foi mais acentuada do que a da amostra C2.

Ao analisar o gráfico da eficiência da descoloração em função da concentração inicial de corante, verifica-se que com o aumento da concentração de corante, a eficiência de descoloração diminuiu gradativamente, tanto em P2 quanto em C2 (Figuras 31(a) e 32(a)). No entanto, ao analisar a concentração de corante degradada

em relação a concentração de corante inicial, verifica-se que a quantidade de corante degradada aumenta com o aumento da concentração inicial até atingir um ponto ótimo, sendo este ponto dependente do método de conformação. Para amostra P2, a concentração máxima de corante degradado foi de aproximadamente 8mg/L para a análise com concentração inicial de RB 40mg/L, enquanto que para a amostra C2, a concentração máxima de corante degradado foi de aproximadamente 16mg/L para a análise com concentração inicial de RB 30mg/L. Após esses pontos máximos, a eficiência fotocatalítica diminuiu. Essa diminuição pode ser justificada pelo fato de, com maiores concentrações de RB, os sítios ativos dos fotocatalisadores podem ter sido saturados pelas moléculas de RB e conseqüentemente a atividade fotocatalítica diminuído. Isto indica que o excesso de RB no meio pode alterar a cinética de degradação (MENDOÇA et al., 2014).

7 CONCLUSÃO

A obtenção de peças de ZnO por prensagem e por colagem de barbotina se mostrou uma alternativa com potencial a ser explorado para a degradação de contaminantes orgânicos por meio de fotocatalise. Esses métodos se mostraram de fácil acesso e manuseio para as confecções das peças. O método de conformação altera significativamente as propriedades físicas e estruturais das amostras obtidas. Em geral as amostras obtidas por colagem demonstraram melhor desempenho em relação às prensadas, o que pode estar associado à maior reatividade devido à maior porosidade do material, o que afeta positivamente a fotocatalise. Os fotocatalisadores apresentaram elevada eficiência na degradação da RB, com facilidade de remoção do meio e viabilidade na reutilização dos mesmos em vários ciclos de fotocatalise, sem etapas adicionais de separação das peças do meio reacional. Em todo o processo de reutilização, os fotocatalisadores imobilizados demonstraram serem quimicamente e termicamente estáveis, possuindo a resistência mecânica necessária para as aplicações realizadas. O aumento da concentração inicial de corante afetou significativamente a eficiência de descoloração das amostras, porém esse aumento da concentração inicial de corante aumenta a quantidade de corante degradada pelas amostras até um ponto ótimo, que correspondeu a uma concentração de aproximadamente 16mg/L de corante degradado.

8 DIFICULDADES ENCONTRADAS

Durante o início dos experimentos tentou-se obter peças a base de TiO_2 por colagem de barbotina e prensagem. O tratamento térmico destas peças se mostrou um grande desafio, pois em temperaturas mais elevadas a estrutura do TiO_2 passa de anatase para rutilo, a qual não possui bom desempenho fotocatalítico. O tratamento dessas peças no forno a baixas temperaturas não foi satisfatório, pois as peças recém tratadas não possuíam resistência mecânica suficiente para aplicação em fotocatalise.

A obtenção da barbotina inicialmente se mostrou um desafio até obter as condições finais para a sua obtenção. Inicialmente tentou-se obter essa barbotina em um moinho gira jarro e com defloculante Disperlan L.C, porém se mostrou inviável a utilização destes para o trabalho. Na moagem em um moinho de alta energia, foi utilizado primeiro um recipiente a base de aço, porém houve contaminação da barbotina. Somente após a moagem em moinho de alta energia com um recipiente a base de teflon, e utilizando o defloculante Disperlan L.A foi possível a obtenção da barbotina desejada.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

A eficiência fotocatalítica das amostras se mostrou significativa, porém é desejável que haja a redução do tempo total de fotocatalise e do aumento da capacidade de trabalho das amostras no quesito de concentração de corante. A fim de atingir essa melhora no desempenho fotocatalítico, é interessante a busca pela diminuição da taxa de recombinação através de dopagem e heteroestruturas. É interessante também a busca da viabilidade da aplicação de peças de fotocatalisadores utilizando-se luz solar, o que pode ser obtido através de dopagem com ametais.

A montagem de um reator utilizando as peças imobilizadas e a otimização do sistema podem ampliar a aplicabilidade dessas peças. É possível que isto também permita a utilização das peças em reatores contínuos em projetos mais complexos.

REFERÊNCIAS

AHUMADA-LAZO, R. et al. Photocatalytic efficiency of reusable ZnO thin films deposited by sputtering technique. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 35-40, 2014.

ALCÂNTRA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. **International Workshop Advances in Cleaner Production**, 2015.

ALMEIDA, É. J. R. D.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes**. Rio Claro: Universidade Estadual Paulista, [2017?]. Disponível em: < <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/dados-da-atuacao/projetos/qualidade-da-agua/boletim-das-aguas/artigos-cientificos/a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes/view>>. Acesso em: 6 jun. 2018.

AMELINCKX, S. et al. (Eds.). **Electron microscopy principles and fundamentals**. Weinheim: VCH, 1997.

ARAÚJO, G. R. et al. **Descoloração do corante têxtil índigo carmine**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2013. Disponível em: < <http://www.unicap.br/simcbio/wp-content/uploads/2014/09/DESCOLORA%C3%87%C3%83O-DO-CORANTE-T%C3%80XTIL-%C3%8DNDIGO-CARMINE-POR-ESP%C3%89CIES-DE-Aspergillus.pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2018.

BAGGIO, C. M. **Obtenção de filmes finos de ZnO e sua aplicação e reutilização em fotocatalise**. 2017. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017

BALLIRANO, P.; CAMINITI, R. Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 757-762, 2001.

BERGAMINI, R. B. M. **Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador**. 2007. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: < <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2018.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering, an introduction**. 7. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons Inc., 2007.

CASTRO, I. A. D. **Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método dos peróxidos oxidantes e avaliação do potencial como fotocatalisadores**. 2015. 150f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2015.

CATAFESTA, J. et al. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29-34, 2007.

CHEN, D.; SIVAKUMAR, M.; RAY, A. K. Heterogeneous photocatalysis in environmental remediation. **Dev. Chem. eng. Mineral Process**, v. 8, n. 5/6, p. 505-550, 2000.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

DAVIES, J.; BINNER, J. G. P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1539-1553, 2000.

DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações química e de superfície**. 2011. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

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

EGERTON, R. F. **Physical principles of electron microscopy**. Edmonton: Springer Science + Business Media, 2005.

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**, São Paulo, v. 28, p. 136-142, 2017.

FERREIRA, P. C. **Remoção de corantes de efluentes textil por zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e avaliação dos efeitos tóxicos**. 2015. 112f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

GABBOTT, P. (Ed.). **Principles and applications of thermal analysis**. Hoboken: Blackwell Publishing, 2008.

GHORBANI, H. R. et al. Synthesis of zno nanoparticles by precipitation method. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1219-1221, 2015.

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.

GONDIM, T. N. **Obtenção e caracterização de cerâmicas porosas de β -tcp processadas via conformação por consolidação com amido voltadas para enxertos ósseos**. 2013. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, 2013.

GRIFFIN, S. et al. Application of BIB-SEM technology to characterize macropore morphology in coal. **International Journal of Coal Geology**, v. 114, p. 85-95, 2013.

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. **Fourier transform infrared spectrometry**. 2. ed. Hoboken: Wiley Interscience, 2007.

HAASEN, P. et al. **Processing of ceramics**. Weinheim: VCH, 1996.

HOTZA, D. Artigo revisão: Colagem de folhas cerâmicas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 43, p. 159-166, 1997.

JAYARAMAN, V. K.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; BIZARRO, M. Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 75, p. 36-42, 2018.

JIA, X.; TIAN, M.; LIU, Y. In situ precipitation preparation of ZnO hollow spheres and their photocatalysis and gas-sensing properties. **Applied Physics A**, v. 119, p. 1179-1185, 2015.

JING-YI, L. et al. Detection of intermediates in the TiO₂-assisted photodegradation of rhodamine B under visible light irradiation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 892-896, 2007.

JUNIOR, J. C. **Desenvolvimento de uma massa cerâmica para produção de peças especiais esmaltadas para revestimento através do método de colagem**. 2004. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KING, A. G. **Ceramic technology and processing**. Twinsburg: William Andrew, 2002.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1976.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide - from synthesis to application: a review. **Materials**, v. 7, p. 2833-2881, 2014.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powder Cell - a program for the representation and manipulation of crystal structure and calculation of the resulting X-ray powder pattern. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 301-303, 1996.

KRISTOFFERSEN, A. S. et al. Testing fluorescence lifetime standards using two-photon excitation and time-domain instrumentation: rhodamine B, coumarin 6 and lucifer yellow. **Journal of Fluorescence**, v. 24, p. 1015-1024, 2014.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LEE, J.-W. et al. Microstructure and density of sintered ZnO ceramics prepared by magnetic pulsed compaction. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2018, p. 1-7, 2018.

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, 2016.

LEE, M. **X-ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications**. Nova Jersey: Apple Academic Press, 2016.

LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.

LIU, X. et al. Coaxial nanofibers of ZnO-TiO₂ heterojunction with high photocatalytic activity by electrospinning technique. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, p. 449-453, 2014.

LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; CRUZ, A. M.-D. L. Sol-gel synthesis and photocatalytic performance of ZnO toward oxidation reaction of no. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 5, p. 4879-4891, 2016.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561-571, 2017.

MATTAR, M. D. S.; COSTA, H. B. D.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção. **Analytica**, n. 60, p. 2-6, set. 2012.

MENDOÇA, V. R. D. et al. The role of the relative dye/photocatalyst concentration in TiO₂ assisted photodegradation Process. **Photochemistry and Photobiology**, v. 90, p. 66-72, 2014.

MICHIGAN STATE UNIVERSITY. SEM signal types, contrast mechanisms, and imaging schemes. **Michigan State University**, 2018. Disponível em: <<https://www.chems.msu.edu/resources/tutorials/SEM/contrast>>. Acesso em: 13 Jun. 2018.

MONDAL, S.; KANTA, K. P.; MITRA, P. Preparation of ZnO film on p-Si and I-V characteristics of p-Si/n-ZnO. **Materials Research**, Burdwan, v. 16, n. 1, p. 94-99, 2013.

MORGAN, D. V.; WILLIAMS, R. H. (Eds.). **Physics and technology of heterojunction devices**. Stevenage: IEE Review, v. 8, 2006.

NIESZ, D. E. A review of ceramic powder compaction. **Kona Powder and Particle Journal**, v. 14, p. 44-51, 1996.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.

PICHAT, P. (Ed.). **Photocatalysis and water purification: from fundamentals to recent applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

RAHMAN, M. M. et al. A comparative study on the photocatalytic degradation of industrial dyes using modified commercial and synthesized TiO₂ photocatalysts. **Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 2, p. 65-71, 2012.

RAHMAN, Q. I. et al. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 91, p. 170-174, 2013.

RICE, R. W. **Ceramic fabrication technology**. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc, v. 1, 2003.

RITU. A simples and effective method for preparation and characterization of zinc oxide nanoparticles. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 11, p. 1209-1218, 2013.

SAWADA, H.; WANG, R.; SLEIGHT, A. W. An electron density residual study of zinc oxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 122, p. 148-150, 1996.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012.

SCHNEIDER, J. et al. (Eds.). **Photocatalysis fundamentals and perspectives**. Londres: The Royal Society of Chemistry, 2016.

SECCO, M. R. **Descoloração de solução aquosa contendo rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, fenton e foto-fenton)**. 2015. 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1-8, 2010.

SILVA, I. M. P. et al. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p. 89-100, 2016.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

SMITH, B. C. **Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SOKOL, A. A. et al. Point defects in ZnO. **Faraday Discussions**, v. 134, p. 267-282, 2007.

SONI, H. et al. Photocatalytic efficiency and kinetic studies of ZnO nanoparticles for the removal of basic dye rhodamine B. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 19857-19864, 2015.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.

SUN, Y. et al. Effect of dispersant concentration on preparation of an ultrahigh density ZnO-Al₂O₃ target by slip casting. **Journal of American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 2168-2171, 2009.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-ray diffraction a practical approach**. Berlin: Springer Science + Business Media, 1998.

TANG, F. et al. Infrared spectral studies of ammonium polyacrylate adsorbed on nano-zirconia powder surfaces. **NanoStructured Materials**, v. 11, n. 7, p. 861-866, 1999.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Remoa**, v. 14, n. 3, p. 3316-3325, 2014.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA. Glossary of terms used in photochemistry. **Pure Appl. Chem.**, v. 79, n. 3, p. 293-465, 2007.

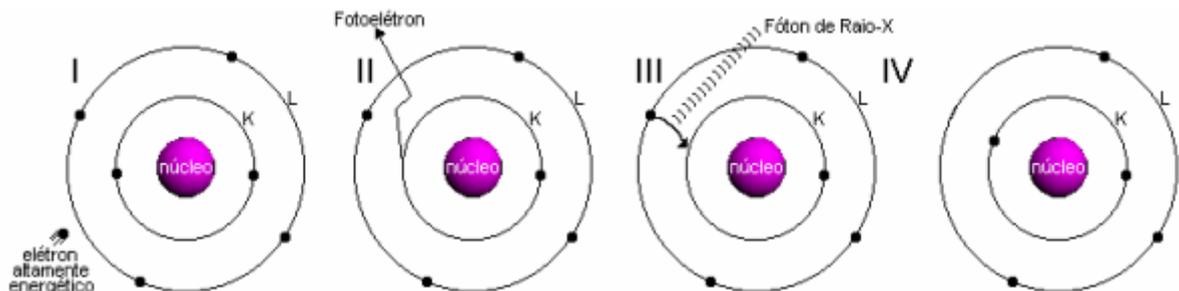
WATT, I. M. **The principles and practice of electron microscopy**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

APÊNDICE A – Difração de raios X (DRX)

Raios x são radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda está situado entre 10^{-3} a 10 nm. Esses raios são utilizados para a análise de materiais cristalinos devido à sua alta penetração e à sua capacidade de análise de pequenas estruturas. Os raios x podem ter comprimento de onda similar ao tamanho de átomos, e por isso podem ser difratados pelos átomos presentes na substância. Difração é o fenômeno de dobramento de uma onda por pequenos obstáculos e de espalhamento dessa onda ao passar por pequenas aberturas. A análise da direção e da intensidade da difração desses raios podem revelar a estrutura cristalina (LEE, 2016).

A geração de raios x é geralmente gerado pela rápida desaceleração de uma partícula de alta energia cinética. Geralmente esses raios são gerados pela colisão de um elétron de alta energia, gerado por um cátodo, em um alvo metálico (ânodo) (BLEICHER; SASAKI, 2000). Na Figura 33 é possível visualizar a geração de raios x a nível atômico.

Figura 33 - Esquema de geração de raios x a nível atômico.



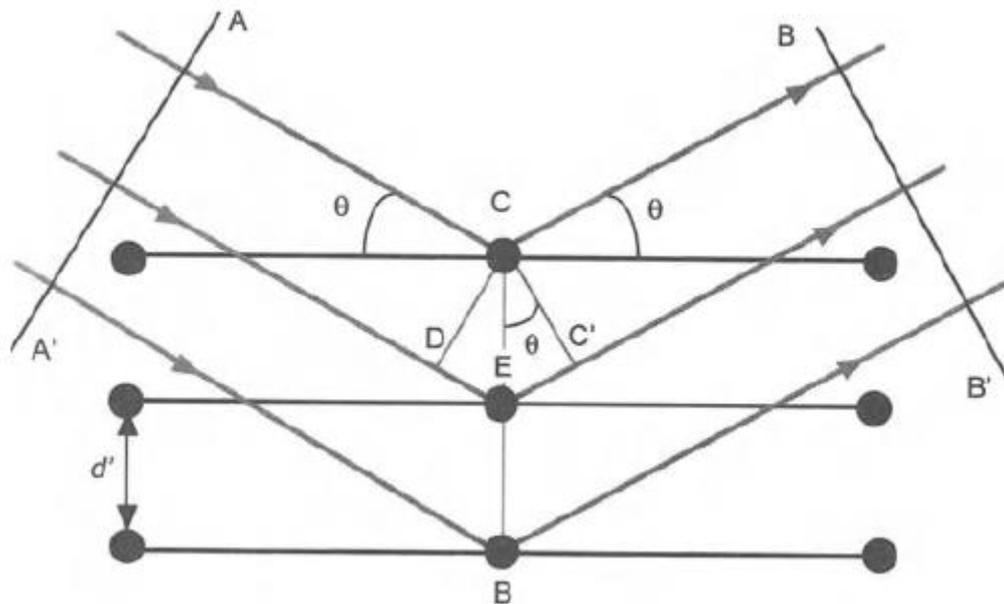
Fonte: (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Na Figura 33, o elétron de alta energia ao atingir um elétron da camada K de um material promove a liberação deste elétron da camada K em forma de fotoelétron. Um elétron de uma camada mais externa à camada K passa para a vacância na camada K deixada pelo fotoelétron, e durante esta passagem ocorre a liberação de energia na forma de raios x (BLEICHER; SASAKI, 2000).

A incidência raios x em certos ângulos sobre a estrutura cristalina do material produzem picos intensos. Esses picos são produzidos se as interferências das reflexões obtidas a partir de vários planos cristalinos forem construtivas. Essas

interferências são construtivas quando a diferença entre as fases das ondas é múltipla de 2π (LEE, 2016). Cada plano de átomos da estrutura cristalina espalha os raios x, sendo que o critério para que haja a onda difratada pelos planos atômicos é que a mesma esteja em fase com a onda incidente (SURYANARAYANA; NORTON, 1998). Na Figura 34 é possível observar a difração das ondas por planos atômicos de um cristal.

Figura 34 - Difração de raios x por um cristal.



Fonte: (SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

A diferença entre a frente de onda de incidência (AA') e de saída (BB') deve ser de um número inteiro (n) para que as fases entre essas ondas sejam iguais. Nota-se que pela figura os ângulos (θ) de incidência e de saída são iguais, e que a distância interplanar é d' (SURYANARAYANA; NORTON, 1998). A condição para a difração é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d'\text{sen}(\theta), \quad (11)$$

Onde n : número inteiro;

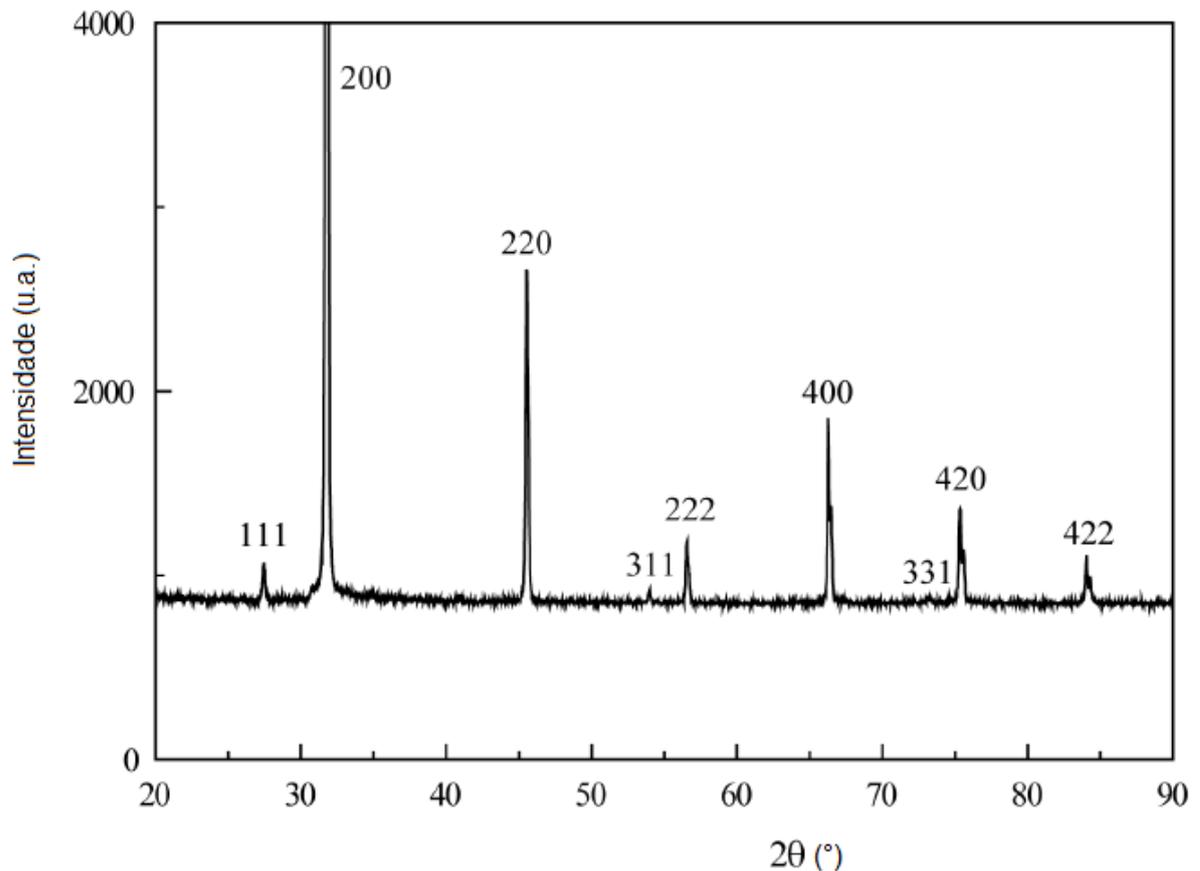
λ : comprimento de onda dos raios X incidentes;

d' : distância interplanar;

θ : ângulo de difração.

Uma das aplicações da difração de raios x é a análise estrutural de materiais cristalinos em pó ou estruturas microcristalinas. O uso mais comum dessa análise é a identificação de materiais cristalinos, e da fase cristalina do material, a qual também pode fornecer informações sobre as dimensões da célula unitária do material cristalino. Para essa análise, é interessante o uso de um grande número de partículas de orientação completamente aleatória. O padrão de difração do material análise se dá por picos cujas posições e intensidades são características do material e sua fase cristalina. O padrão de difração do material pode ser comparado ao de uma referência para a identificação (LEE, 2016). O padrão de difração de raios x de uma amostra de NaCl em pó pode ser observada na Figura 35.

Figura 35 - Padrão de difração de raios x de um pó de NaCl.

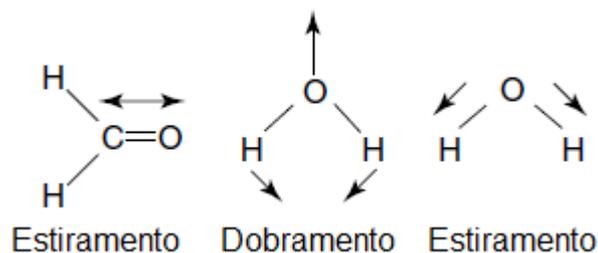


. Fonte: (LEE, 2016).

APÊNDICE B – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha (IV) corresponde à faixa de radiação de 4×10^{11} a 4×10^{14} Hz, e pode ser dividida em IV-próximo (780 - 2500 nm), IV-intermediário (2500 - 50000 nm) e IV-longínquo (50000 nm - 1 mm) (LIMA; BAKKER, 2011). A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que tem como base as vibrações específicas dos átomos das moléculas. Um espectro de absorção no infravermelho é obtido pela passagem de radiação infravermelha em uma amostra e determinação da fração de radiação que é absorvida com uma determinada energia. Esta energia é correspondente à frequência de vibração de uma parte da molécula da amostra. Essas vibrações podem ser de estiramento, na qual há mudança no tamanho da ligação entre os átomos, e de dobramento, na qual há mudanças no ângulo de ligação (STUART, 2004). Na Figura 36 é possível observar esses tipos de vibrações.

Figura 36 – Exemplo de vibrações de estiramento e dobramento.

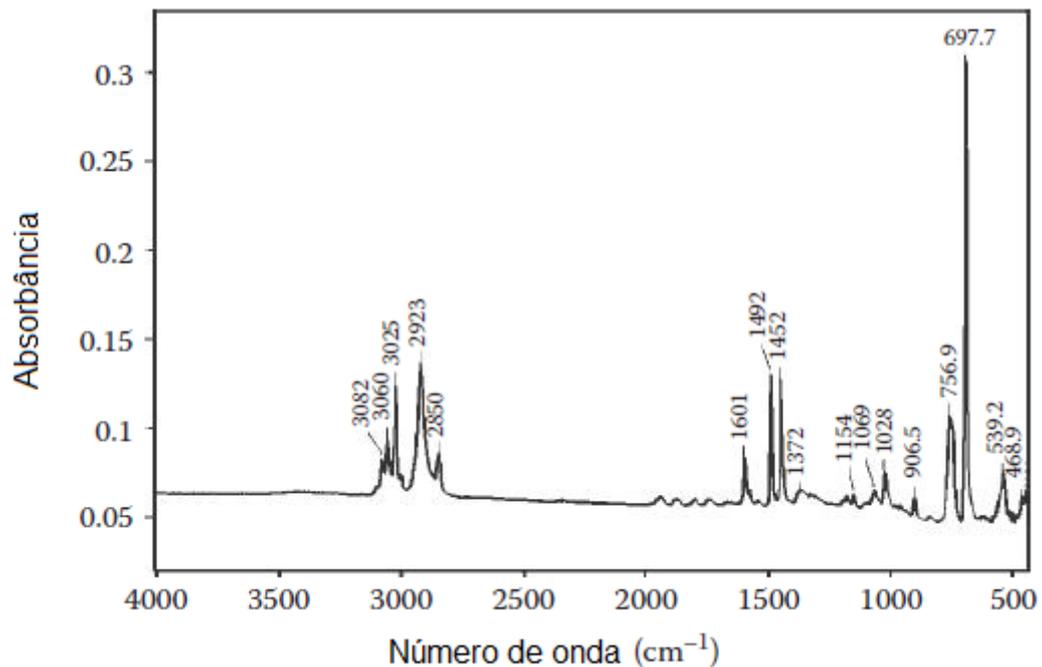


Fonte: (STUART, 2004).

O FTIR é baseado na interferência entre dois feixes de radiação, que geram um interferograma. O interferograma é um sinal produzido pelas mudanças, provocadas por um interferômetro, na distância do caminho percorrido entre esses dois feixes (SMITH, 2011). Esse interferograma é convertido em um espectro pela transformada de Fourier.

O espectro de absorção no infravermelho é composto pela absorção da radiação infravermelha pelo número de onda. Este espectro também pode ser representado pela transmitância, a qual é matematicamente relacionada à absorbância. O número de onda corresponde ao número de ciclos que uma onda faz por unidade de distância, e geralmente é representado em cm^{-1} (SMITH, 2011). Na Figura 37 está representado um espectro no infravermelho do poliestireno.

Figura 37 - Espectro no infravermelho do poliestireno.



Fonte: (SMITH, 2011).

A FTIR é principalmente utilizada para identificar a composição de uma amostra desconhecida, bem como detectar espécies que possam estar adsorvidas em sua superfície, e compreender melhor a estrutura da substância analisada (GRIFFITHS; HASETH, 2007).

Pode-se utilizar a técnica da reflectância total atenuada (ATR) na espectroscopia no infravermelho. As vantagens dessa técnica é sua relativa praticidade, é necessário pouco ou nenhum preparo de amostra, e pode ser operada sem conhecimentos profundos da técnica. Nesta técnica, a amostra é colocada em contato com um sensor, e o espectro é produzido por esse contato. Como a radiação não é transmitida através da amostra, não é necessário uma amostra fina o suficiente para permitir a transmissão (GRIFFITHS; HASETH, 2007).

APÊNDICE C – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Elétrons com energia de centenas a milhares de elétron-volts (eV) são focados na superfície da amostra analisada. O impacto desses elétrons na superfície da amostra gera sinais a partir da coleta de elétrons ou radiação de cada posição atingida pelos elétrons incidentes. Essas posições são definidas por áreas retangulares paralelas, e são varridas posição por posição no MEV (WATT, 1997).

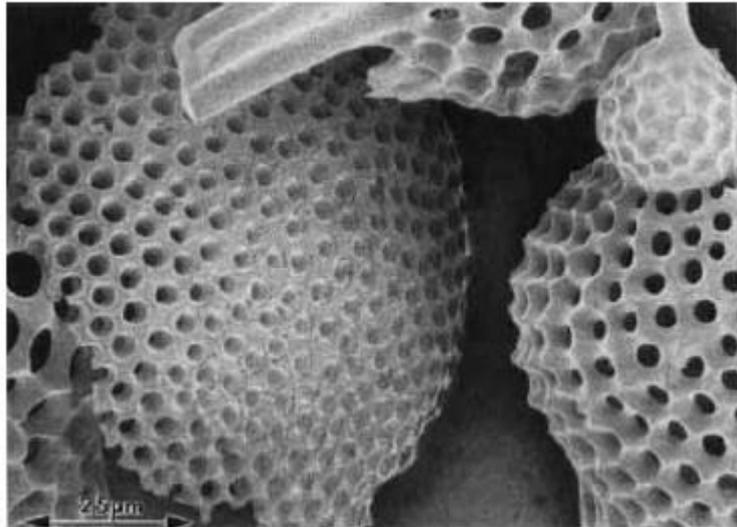
Elétrons secundários são elétrons de menor energia em relação aos elétrons incidentes, e são emitidos pela passagem energética dos elétrons incidentes principalmente na superfície da amostra. Elétrons retroespalhados são os elétrons incidentes que colidiram elasticamente com a amostra e eventualmente reemergiram da superfície de onde vieram (MICHIGAN STATE UNIVERSITY, 2018). Os sinais produzidos pelos elétrons secundários revelam a estrutura da superfície da amostra, geralmente por contraste topográfico. Já os sinais produzidos pelos elétrons retroespalhados revelam diferentes elementos presentes na amostra, isto devido às interações destes elétrons com os núcleos atômicos presentes na amostra (EGERTON, 2005). Esses sinais são detectados por detectores específicos, amplificados e utilizados para modular o brilho de um segundo feixe de elétrons através de um tubo de raios catódicos (AMELINCKX et al., 1997).

A análise das imagens produzidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite observar a morfologia, tamanho e forma de partículas e tamanho e forma de poros do material, entre outras aplicações (GRIFFIN et al., 2013).

Amostras constituídas de materiais isolantes podem ficar carregadas com cargas eletrostáticas por não proverem um caminho para o aterramento da corrente. Desta maneira, amostras com cargas eletrostáticas podem distorcer ou causar flutuações de intensidade nas imagens produzidas pelo MEV. A fim de contornar esse problema, pode-se optar por revestir a amostra com um filme fino de metal (metalização) ou utilizar carbono condutivo (EGERTON, 2005).

É possível observar uma imagem de MEV obtida a partir de elétrons secundários na Figura 38.

Figura 38 - Radiolários (protozoários amebóides), aumento de 800x.



Fonte: (AMELINCKX et al., 1997)

APÊNDICE D – Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica baseada na medição da massa em função da temperatura ou do tempo. A medição pode ser realizada com aquecimento constante (medição dinâmica) ou em temperatura constante (medição isotérmica). Além dessas medições, configurações mais avançadas e não lineares podem ser utilizadas na TGA. A escolha do programa de temperatura é dependente do tipo de informação desejada. Os resultados obtidos pela TGA geralmente são curvas que relacionam a massa, ou porcentual relativo de massa, da amostra em função da temperatura ou do tempo (GABBOTT, 2008).

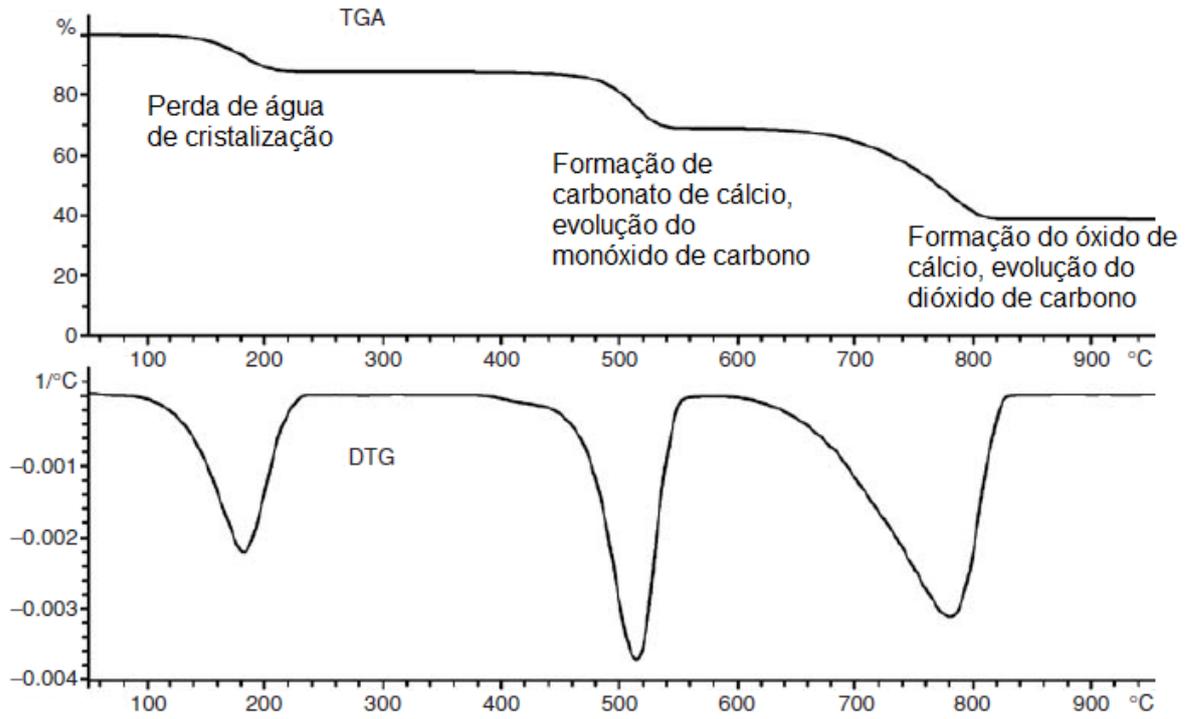
A TGA possui uma vasta gama de aplicações, entre elas determinar o teor de solventes residuais, determinar a temperatura e variação de massa de reações de decomposição, e determinar a pureza de um mineral ou composto inorgânico (GABBOTT, 2008).

Diferenças na massa da amostra durante a análise são representadas por degraus na curva. A perda ou ganho de massa indicam alterações na estrutura na amostra, entre elas: a evaporação de constituintes voláteis, adsorção e dessorção de gases, perda de água, oxidação de metais, decomposição oxidativa e decomposição térmica de substâncias orgânicas (GABBOTT, 2008).

Pode-se realizar a primeira derivada da curva de TGA, e assim obter a curva termogravimétrica diferencial (DTG). Na DTG, a variação da massa da amostra é representada em picos, e permite uma melhor visualização das variações de massa sofridas pela amostra (GABBOTT, 2008).

Na Figura 39 está representada uma curva de TGA e DTG de uma amostra de oxalato de cálcio monoidratado.

Figura 39 - Decomposição do oxalato de cálcio monoidratado.



Fonte: (GABBOTT, 2008).