

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GUSTAVO MENIM CRUZ

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS VÍTREAS PARA APLICAÇÃO COMO  
FOTOCATALISADOR DE CORANTE TÊXTIL

PONTA GROSSA  
2022

GUSTAVO MENIM CRUZ

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS VÍTREAS PARA APLICAÇÃO COMO  
FOTOCATALISADOR DE CORANTE TÊXTIL

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra Regina Masetto Antunes

PONTA GROSSA  
2022

C957 Cruz, Gustavo Menim  
Desenvolvimento de espumas vítreas para aplicação como fotocatalisador de corante têxtil / Gustavo Menim Cruz. Ponta Grossa, 2022.  
91 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Regina Masetto Antunes.

1. Reciclagem. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Cerâmica celular. 4. Catalisador heterogêneo. I. Antunes, Sandra Regina Masetto. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

CDD: 541



Ponta Grossa, 17 de fevereiro  
de 2022



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Regina Masetto Antunes, Professor(a)**, em 21/02/2022, às 11:26, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Cleber Antonio Lindino, Usuário Externo**, em 21/02/2022, às 11:32, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Brackmann, Usuário Externo**, em 09/05/2022, às 08:27, conforme Resolução UEPG CA 114/2018 e art. 1º, III, "b", da Lei 11.419/2006.



A autenticidade do documento pode ser conferida no site <https://sei.uepg.br/autenticidade> informando o código verificador **0886451** e o código CRC **C46B93DD**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço imensamente à minha família, em especial minha mãe Cida, que em todo momento me apoiou e esteve comigo.

Agradeço à minha professora orientadora Sandra Regina Masetto Antunes pela confiança, ensinamentos e incentivos durante todo este caminho. Sinto uma enorme gratidão por poder ter lhe conhecido e ter realizado este projeto juntamente com ela e todos os outros professores do grupo de pesquisa.

Quero expressar minha gratidão a todos meus amigos do GPMFE, os quais me ajudaram de diversas e indescritíveis maneiras. Além de todo o conhecimento compartilhado, sempre guardarei no coração nossas conversas e cafés durante estes anos.

A todos meus amigos que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho, agradeço do fundo do meu coração. A vida é mais feliz quando estamos rodeados por amigos.

Agradeço a todos os técnicos do C-LABMU.

Agradeço a UEPG por toda estrutura e ser uma segunda casa. A CAPES pela bolsa de mestrado.

*“Tudo que a memória amou já ficou eterno”*  
Adélia Prado

*“O que for, quando for  
é que será o que é”*  
Fernando Pessoa

## RESUMO

A disposição final de resíduos sólidos adquire cada vez mais importância, seja pelo apelo ambiental ou pelo econômico e, dentre estes materiais, destacam-se o vidro e as pilhas. Neste trabalho utilizaram-se resíduos de vidro plano e de pilhas alcalinas exauridas, como matérias primas na produção de espumas vítreas, visando sua utilização na degradação de corantes têxteis por meio de Processos Oxidativos Avançados (POAs). As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG) e difratometria de raios X (DRX). Foram também determinadas a expansão volumétrica, porosidade e densidade aparente. As amostras de espumas vítreas, contendo o material obtido a partir do cátodo das pilhas alcalinas exauridas apresentaram poros fechados, com porosidade aparente em torno de 60% e densidade de  $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Os ensaios de adsorção e eficiência de degradação foram realizados utilizando como molécula alvo o corante azul de metileno, e a eficiência foi quantificada por meio de espectrofotometria na região do visível (UV-Vis). Os ensaios de adsorção utilizando as espumas vítreas, com a presença tanto do material contido no ânodo como no cátodo da pilha, apontaram uma remoção de cerca de 10% do corante e eficiência de degradação de até 95%, após 3 horas de exposição à uma lâmpada do tipo LED com potência de 15W. O planejamento experimental realizado mostrou que, com os parâmetros estabelecidos, não há efeito significativo para a potência da lâmpada utilizada e nem para o pH da solução, o que possibilita a utilização de lâmpadas de menores potências e não é necessária a mudança de pH, somente a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estes resultados indicam a viabilidade da utilização destes resíduos na obtenção e utilização de espumas vítreas para fotocatalise.

Palavras chaves: reciclagem; processos oxidativos avançados; cerâmica celular; catalisador heterogêneo.



## ABSTRACT

The final disposal of solid waste has gained more and more importance, whether due to the environmental and/or economic appeal, among these materials, glass and batteries stand out. In this work, waste of flat glass and spent alkaline batteries were used as raw materials in the production of foam glass, aiming at their use in the degradation of textile dyes through Advanced Oxidative Processes (AOPs). The foam glass obtained were characterized by field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG), X-ray diffractometry (XRD), volumetric expansion, apparent porosity and density, diffuse reflectance, adsorption and degradation efficiency were calculated using as target molecule the methylene blue dye, quantified by spectrophotometry in the visible region (UV-Vis). The XRD results of the anode and cathode of spent batteries demonstrated components and the presence of the phases of compounds that can act as foaming agents in obtaining foam glass, highlighting the environmental character of this work, since these residues can replace commercial foaming agents. The physical analysis of the batteries showed densities that ranged from  $0.4 \text{ g cm}^{-3}$  to  $0.8 \text{ g cm}^{-3}$  of the samples obtained with alkaline batteries, in addition to an apparent porosity of up to 64%. The adsorption tests using the foam glass with the presence of both the anode and cathode of the batteries showed a removal of about 10% of the dye and showed a degradation efficiency of up to 95%, after 3 hours of exposure to a LED lamp with 15W power. The DOE showed that, with the parameters established, there is no significant effect on the power of the lamp used, nor on the pH of the solution, which allows the use of lamps of lower power and the use of their pH without alteration, only being the presence of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is required. These results indicate the viability of using residues to obtain and use foam glass for photocatalysis.

Keywords: recycling; advanced oxidative processes; cellular ceramics; heterogeneous catalyst.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina).....	22
Figura 2 - Tetraedro silício-oxigênio ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). .....	23
Figura 3 - Representação esquemática das posições dos íons em um vidro sódio-silicato. ....	23
Figura 4 - Participação por produto em 2018 ( $\text{m}^3$ ). .....	24
Figura 5 - Comportamento do volume específico de acordo com a temperatura de materiais cristalinos e não-cristalinos.....	25
Figura 6 - Gráfico de viscosidade x temperatura para diferentes tipos de vidro. ....	26
Figura 7 - Funções de alguns óxidos no vidro.....	27
Figura 8 - Classificação dos poros de acordo com seu tipo e forma. ....	28
Figura 9 - Esquema de espumação em uma espuma vítrea. ....	30
Figura 10 - Estruturas de alguns corantes têxteis, sendo: i) azul de metileno; ii) vermelho do congo; iii) reativo azul QR-19; e iv) preto reativo 5. ....	32
Figura 11 - Fluxograma das principais formas de tratamento de efluentes.....	33
Figura 12 - Mecanismo de foto ativação em um semicondutor. ....	36
Figura 13 - Componentes de uma pilha alcalina. ....	39
Figura 14 - Reator utilizado para a fotodegradação. ....	46
Figura 15 - Fotografias das espumas vítreas das amostras a) FGPuro; b) FGPa10; c)FGSt10; d) FGHm10; e e) An5. ....	52
Figura 16 - Gráfico de expansão volumétrica das amostras obtidas à $760^\circ\text{C}$ , a uma taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ durante 60 minutos. ....	54
Figura 17 - Difratoograma do ânodo de pilhas alcalinas.....	57
Figura 18 - Difratoograma do cátodo de pilhas alcalinas.....	58
Figura 19 - Difratoograma da amostra FGpuro. ....	59
Figura 20 - Difratoogramas de espumas de vidro com óxido de zinco. ....	59
Figura 21 - Difratoogramas das amostras FGSt. ....	60
Figura 22 - Difratoogramas das amostras FGHm.....	61

Figura 23- Difratomogramas das amostras An.....	62
Figura 24 - Micrografia de FGpuro com ampliações de a) 28x e b) 250x.....	65
Figura 25 - Micrografia da amostra FGPa10 com ampliação de a) 22x e b) 110x.....	65
Figura 26 - Micrografia da amostra FGSt10 com ampliação de a) 25x e b) 265x.....	66
Figura 27 - Micrografia da amostra FGHm10 com ampliação de a) 26x, b) 372x e c) 4,37kx.....	66
Figura 28 - Micrografia das amostras a) An0, b) An5 e c) An8 com ampliação de 55x.....	67
Figura 29 - Mapeamento por EDS da amostra An0.....	68
Figura 30 - Mapeamento por EDS da amostra An5.....	69
Figura 31 - Mapeamento por EDS da amostra An10.....	70
Figura 32 - Valores de tensão de resistência à flexão.....	71
Figura 33 - Espectroscopia de reflectância difusa das amostras: a)An10, b)An8, c)An5, d) An2 e e)An0.....	72
Figura 34 - Representação gráfica do <i>band gap</i> utilizando a expressão de Kubelka-Munk das amostras a)An10, b) An8, c)An5 e d)An2.....	73
Figura 35 –Curva analítica para soluções de azul de metileno.....	75
Figura 36 - Adsorção de azul de metileno com pH de 3.....	76
Figura 37 - Adsorção de azul de metileno com a) pH de 7 e b) pH 10.....	76
Figura 38 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível.....	78
Figura 39 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An100 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível.....	78
Figura 40 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An80 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível.....	79
Figura 41 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An5 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível.....	80

Figura 42 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de durante os testes fotocatalíticos com a amostra An2 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível. ....	80
Figura 43 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de durante os testes fotocatalíticos com a amostra An0 com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na presença de luz visível. ....	81
Figura 44 - Gráfico comparativo entre os valores de degradação do corante azul de metileno em relação ao tempo. ....	81
Figura 45 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados. ....	84
Figura 46 - Gráficos de superfície de resposta da degradação com a) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> xW e b) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> xpH. ....	85

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Classificação dos resíduos sólidos em relação à origem.....	17
Quadro 2 - Classe dos resíduos segundo a ABNT. ....	17
Quadro 3 - Componentes das pilhas domésticas. ....	20
Quadro 4 - Grupos químicos do vidro e suas características.....	24
Quadro 5 - Alguns exemplos de processos oxidativos avançados. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estimativa de pilhas e baterias recicladas no Brasil entre 2012 e 2016. ....	20
Tabela 2 - Composição de vidros comerciais. ....	27
Tabela 3 - Propriedades das espumas vítreas de artigos científicos. ....	30
Tabela 4 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo. ....	32
Tabela 5 - Valores de band gap para alguns semicondutores. ....	36
Tabela 6 - Nomenclatura e composição das espumas de vidro sintetizadas. ....	40
Tabela 7 - Parâmetros experimentais para planejamento experimental. ....	47
Tabela 8 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra comercial de calcário dolomítico. ....	48
Tabela 9 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra de vidro plano. ....	49
Tabela 10 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra do ânodo de pilhas alcalinas exauridas. ....	49
Tabela 11 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra do cátodo de pilhas alcalinas exauridas. ....	50
Tabela 12 - Expansão volumétrica das amostras após tratamento térmico de 760°C, a uma taxa de 10°C min <sup>-1</sup> durante 60 minutos. ....	53
Tabela 13 - Resultados obtidos por meio do método de Arquimedes ( <i>n</i> = 3). ....	55
Tabela 14 - Tabelas de análise elementar por EDS das amostras An10, An5 e An0. ....	63
Tabela 15 - Análise elementar da amostra An0. ....	68
Tabela 16 - Análise elementar da amostra An10. ....	70
Tabela 17 - Valores de tensão de resistência à flexão. ....	71
Tabela 18 - Resultado do planejamento experimental utilizando a amostra An8. ....	83
Tabela 19 - Efeitos estimados para a variável dependente (degradação). ....	83

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO .....</b>	<b>17</b>
2.1	RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS .....	17
2.1.1	Política Nacional de Resíduos Sólidos .....	18
2.1.2	Pilhas e Baterias.....	19
2.1.2.1	Pilhas alcalinas.....	21
2.2	VIDROS .....	22
2.2.1	Propriedades do Vidro .....	25
2.2.2	Modificadores de Rede .....	26
2.3	ESPUMAS SÓLIDAS .....	28
2.3.1	Espumas Vítreas .....	29
2.4	CORANTES .....	31
2.5	TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	33
2.5.1	Processos Oxidativos Avançados .....	34
2.5.1.1	Fotocatálise heterogênea.....	35
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
3.1	OBJETIVO GERAL.....	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>39</b>
4.1	OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS .....	39
4.1.1	Pó de Vidro Plano.....	39
4.1.2	Separação dos Componentes das Pilhas .....	39
4.2	PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS .....	40
4.3	CARACTERIZAÇÕES .....	42
4.3.1	Ensaio de Arquimedes .....	42
4.3.2	Expansão Volumétrica.....	42
4.3.3	Difratometria de Raios X.....	43
4.3.4	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda.....	43
4.3.5	Microscopia Eletrônica .....	43
4.3.6	Resistência à Flexão .....	44

4.4	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	44
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	45
4.6	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO .....	45
4.7	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL <i>DOE</i> .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS .....	48
5.1.1	Espectroscopia por Fluorescência de Raios X.....	48
5.2	OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS .....	50
5.3	EXPANSÃO VOLUMÉTRICA.....	53
5.4	PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ESPUMAS VÍTREAS .....	55
5.5	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	57
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO .....	64
5.6.1	Análise de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....	67
5.7	ENSAIO MECÂNICO .....	70
5.8	ENSAIOS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E DETERMINAÇÃO DE <i>BAND-GAP</i> .....	72
5.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO .....	74
5.10	ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO .....	77
5.11	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	82
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>87</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A crescente produção e consumo de bens tem como consequência o aumento de resíduos, os quais muitas vezes são descartados inadequadamente, acarretando contaminação do solo, ar e água, e gerando prejuízos ao meio ambiente, à saúde da fauna, flora e humana (RODRIGUES, 2019). Portanto, é evidente a necessidade de ações que visem a reutilização e a reciclagem destes resíduos.

Dentre os resíduos sólidos pode-se destacar o vidro, que apesar de ser considerado, teoricamente, totalmente reciclável, encontra obstáculos econômicos que diminuem seu reaproveitamento uma vez que existem muitos tipos de vidro (garrafas, janelas, seringas, eletrônicos, etc), em que os elementos presentes nesses materiais muitas vezes impedem sua reciclagem. Quanto aos vidros utilizados em embalagens, a logística é um dos motivos desse material ser descartado em lixos comuns; vidros com composições específicas ou com muitas impurezas muitas vezes são postos à parte devido às suas propriedades após reciclagem (ABRAVIDRO, 2019).

Outro resíduo que tem um grande impacto no meio ambiente são as pilhas, que desde 2008 tem seu descarte regularizado, obrigando o recolhimento de pilhas que contenham elementos traço em sua composição. Entretanto, as pilhas de zinco-carbono e alcalinas são, em sua maioria, descartadas sem qualquer tipo de tratamento. Uma vez que há uma grande quantidade de óxidos como ZnO e MnO<sub>2</sub> nessas pilhas, sua recuperação e reutilização tem sido estudada para aplicações em pigmentos (ALMEIDA, 2019) e como catalisador (RANGEL *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2016),

Neste cenário, é de grande importância o desenvolvimento de novas estratégias de aproveitamento destes resíduos que proporcionem ao mesmo tempo um processo viável, que apresente interesse tecnológico e industrial e diminua o impacto ambiental. Uma alternativa ao método convencional de reciclagem é a utilização destes materiais como matéria prima para produção de espumas vítreas, materiais cerâmicos porosos que possuem propriedades interessantes, como por exemplo, elevada área superficial específica e baixo coeficiente de condutividade térmica (OWOEYE *et al.*, 2020)

Na literatura, é possível encontrar relatos da utilização de espumas de vidro em aplicações diferentes das convencionais (isolante térmico e acústico). Chinnam *et al.*(2013)

realizaram um levantamento de vários artigos que apresentam a avaliação dessas diferentes propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas.

As diversas aplicações das espumas vítreas estão relacionadas com a estrutura, morfologia e elementos presentes na superfície. Geralmente, para sua produção são adicionados silicatos, óxidos e agentes espumantes.

Um dos materiais que pode ser adicionado à composição da espuma vítrea, além dos vidros planos, é o óxido de zinco, composto presente nas pilhas alcalinas exauridas e utilizado como catalisador em processos de obtenção de biodiesel (BASKAR *et al.*, 2017) e degradação de corantes (RANGEL *et al.*, 2018).

Os efluentes da indústria têxtil, papelreira e alimentícia também são preocupantes devido à utilização de corantes durante o processo, que muitas vezes não são fixados totalmente e são descartados poluindo o meio hídrico. A maioria dos corantes utilizados têm elevada estabilidade química e são de difícil degradação sem atuação de agentes externos devido à suas cadeias aromáticas e suas ligações de nitrogênio, que em certas situações podem apresentar potencial carcinogênico e mutagênico (XIE *et al.*, 2018).

Uma rota que vem ganhando destaque são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que se utiliza da formação de radicais livres por meio de diversos mecanismos para degradar essas moléculas poluidoras. Dentre os POAs, os processos Fenton e Foto-Fenton estão ganhando destaque, assim como a fotocatalise heterogênea devido a sua baixa interferência na solução a ser tratada.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo a obtenção de espumas vítreas utilizando resíduos de vidros planos e partes de pilhas alcalinas exauridas (cátodo e ânodo), para utilização na degradação de corantes têxteis, sob irradiação de luz na região do visível.

## 2 REVISÃO

### 2.1 RECICLAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Os resíduos sólidos são definidos como “todo material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade” (PROTEGEER, 2018), e são diferenciados dos rejeitos pelo fato de que podem ser úteis à outras finalidades após passar por tratamentos físicos ou químicos para sua recuperação, enquanto últimos rejeitos não possuem mais valor econômico ou possibilidade econômica de reutilização.

Os resíduos sólidos podem ser classificados de acordo com sua origem e forma, como mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos resíduos sólidos em relação à origem.

<b>Classificação</b>	<b>Origem</b>		
<b>Resíduos domiciliares</b>	Resíduos de estabelecimentos comerciais e prestadores de serviço	Resíduo de serviços de saúde	Resíduos de transporte
<b>Resíduos de limpeza urbana</b>	Resíduos dos serviços públicos de saneamento	Resíduos da construção civil	Resíduos da mineração
<b>Resíduos sólidos urbanos</b>	Resíduos industriais	Resíduos agrossilvopastoris	

Fonte: Adaptado de (PROTEGEER, 2018).

Segundo a Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) os resíduos podem receber diferentes classificações de acordo com sua natureza, que podem ser observados no Quadro 2.

Quadro 2 - Classe dos resíduos segundo a ABNT.

<b>Classe</b>	<b>Descrição</b>
Resíduos Classe I	Perigosos
Resíduos Classe II	Não perigosos
Resíduos Classe IIA	Não inertes
Resíduos Classe IIB	Inertes

Fonte: ABNT (2004)

Independente da classe destes resíduos, a norma NBR 10004 determina que todo resíduo, sólido ou não-sólido, deve ser tratado antes de seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água (ABNT, 2004)

No Brasil em 2017, de acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), foram geradas cerca de 160 mil toneladas diárias de resíduo sólido, sendo 30%-50%

passíveis de reaproveitamento. Entretanto somente 13% desse montante são destinados à reciclagem (BRASIL, 2017). Essas porcentagens indicam que há uma necessidade de investimentos e planejamento nesta área uma vez que o descarte desses resíduos gera impactos ambientais que comprometem os solos, águas e o ar.

A reciclagem é uma atividade que contribui para a economia, gerando empregos e diminuindo custos energéticos quanto à extração de matéria prima, sendo cada vez mais necessária uma vez que os recursos naturais estão se tornando cada vez mais escassos. Com o aumento da demanda por produtos manufaturados, a preocupação com o ciclo do produto é crescente, ou seja, o caminho que o produto percorre desde sua produção até seu descarte após o uso.

Um dos resíduos sólidos que está presente tanto em origem domiciliar como industrial é o vidro, compondo 2,34% dos resíduos em 2017 (BRASIL, 2017). O vidro pode ser encontrado nas mais diversas áreas de aplicação, desde a construção civil, alimentícia, automobilística, entre outros. Entretanto, essa diversidade pode ser um obstáculo para a sua reciclagem. A presença de impurezas, sejam elas de origem orgânica, metálica ou em forma de óxidos, dificulta o processo de reciclagem, muitas vezes inviabilizando o mesmo (ABIVIDRO, 2020).

Uma outra classe de materiais que vale ressaltar a importância do descarte são as pilhas e baterias, que estão cada vez mais presentes em nosso cotidiano devido à grande utilização de produtos eletrônicos. Suas especificidades serão discutidas no tópico a seguir.

### 2.1.1 Política Nacional de Resíduos Sólidos

Há no Brasil, instituída pela Lei nº 12.305/10 de 2 de agosto de 2010, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que aborda maneiras de se realizar descartes adequados de resíduos sólidos. A lei visa avanços no sentido de prevenção a problemas ambientais que podem ser evidenciados dependendo do tipo de materiais e pela maneira com que são descartados. A lei ainda aborda a substituição dos lixões por aterros sanitários, que são mais adequados e seguros ambientalmente, e manutenção com maior fiscalização e rigidez no que tange aos materiais à base de compostos tóxicos e nocivos ao meio ambiente, que resultaria em penalização realizada pelo Ministério Público.

A PNRS tem como pilar o princípio da responsabilidade compartilhada. Isso significa que indústrias, distribuidores e varejistas, prefeituras e consumidores são todos responsáveis pelos resíduos sólidos e cada um tem de contribuir para que eles tenham uma disposição final adequada

Na PNRS, os resíduos sólidos são classificados como:

material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

A mesma lei considera rejeito um tipo específico de resíduo sólido, denotado como:

resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Assim, o ideal é reduzir ao máximo a produção de rejeitos, considerando-se a máxima reutilização dos resíduos sólidos como matéria prima para novos fins.

### 2.1.2 Pilhas e Baterias

Pilhas são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica por meio de reações entre o cátodo (eletrodo positivo) e o ânodo (eletrodo negativo) por meio de um eletrólito condutor. (AFONSO *et al.*, 2003; BERNARDES; ESPINOSA; TENÓRIO, 2004). As pilhas podem ser classificadas basicamente em dois grupos: primárias e secundárias, que se diferenciam por não serem recarregáveis (processos químicos irreversíveis) e as recarregáveis por uma fonte externa de energia, respectivamente.

Em 1999, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1999) publicou a resolução n.º. 257/99, que regulariza a produção de pilhas e baterias que contenham elementos traço em sua composição, tal como a sua disposição após a utilização. Desde 2008, a Resolução n.º. 401/08 do CONAMA (BRASIL, 2008), tornou mais rígida a presença desses elementos traço como chumbo e mercúrio, que contaminam o meio ambiente e podem ser nocivos à saúde humana, não podendo ser descartados em lixos comuns.

Por este motivo cada vez mais são encontradas pilhas e baterias que não contêm elementos traço (Hg, Cd, Pb, etc) em sua composição, como as de C-Zn e alcalinas, que têm sua maior parte no uso doméstico. Entretanto, mesmo que estas pilhas e baterias não contêm esses elementos traço, a presença de alguns metais como o zinco e potássio, que podem ser essenciais do ponto de vista biológico, quando descartados incorretamente, podem causar danos ao solo e ao ecossistema aquático (LANDRIGAN *et al.*, 2015).

A reciclagem de pilhas e baterias no Brasil apresentou, de 2012 a 2016, porcentagem significativamente baixa, como exposto na Tabela 1. Isso mostra que, apesar das leis em vigor, que ditam que após a vida útil desses produtos, os mesmos deveriam retornar ao fabricante, a realidade é que muitos deles vão para aterros sanitários ou outros descartes inadequados, contribuindo para a contaminação do meio ambiente.

Tabela 1 - Estimativa de pilhas e baterias recicladas no Brasil entre 2012 e 2016.

<b>Período</b>	<b>Fabricadas (kg)</b>	<b>Reciclado (kg)</b>	<b>Percentual</b>
2012-2016	16.046.421,84	8.897.443,78	55,45%

Fonte: Adaptado de Martins *et al.*, 2018

O funcionamento das pilhas depende do seu tipo, mas de uma maneira geral, ocorre a reação entre um cátodo e ânodo no interior da mesma. A composição das pilhas comerciais é mostrada em maiores detalhes no Quadro 3.

Quadro 3 - Componentes das pilhas domésticas.

<b>Tipo</b>	<b>Cátodo</b>	<b>Ânodo</b>	<b>Eletrólito</b>
Alcalina	Dióxido de manganês	Zinco	Hidróxido de sódio ou potássio
Zinco-Carbono	Dióxido de manganês	Zinco	Cloreto de zinco ou amônio
Mercúrio	Óxido de mercúrio	Zinco	Hidróxido de sódio ou potássio
Zinco-ar	Oxigênio	Zinco	Hidróxido de potássio
Prata	Óxido de prata	Zinco	Hidróxido de sódio ou potássio
Lítio	Vários óxidos metálicos	Lítio	Solventes orgânicos e/ou soluções salinas
Níquel-Cádmio (recarregável)	Óxido de níquel	Cádmio	Hidróxido de sódio ou potássio

Fonte: ADAMS & AMOS, 1993; BRENNINMAN *et al.*, 1994; McMICHAEL & HENDERSON, 1998.

Por conta desses diversos elementos presentes nas pilhas, vários estudos são desenvolvidos à fim de reciclar ou reutilizá-las de modo diferente dos tradicionais que envolvem o tratamento como a incineração. Afonso *et al.* (2003), Michelis *et al.* (2007) e Ebin *et al.* (2016) investigaram a recuperação de óxido de manganês e zinco de pilhas alcalinas

utilizando diversas rotas, como, pirólise e lixiviações ácidas. Já Gallegos *et al.*(2013) propuseram uma rota de recuperação de  $Mn_2O_3$  e verificaram o uso desse material como catalisador na degradação de compostos orgânicos voláteis. Esses estudos são muito importantes, visto que propõem novas rotas para reciclagem desses materiais, já que tradicionalmente são descartados sem qualquer tipo de tratamento.

Em seguida, serão discutidas em maiores detalhes as pilhas do tipo Zn-MnO<sub>2</sub>, que é o tipo de pilha utilizada neste trabalho.

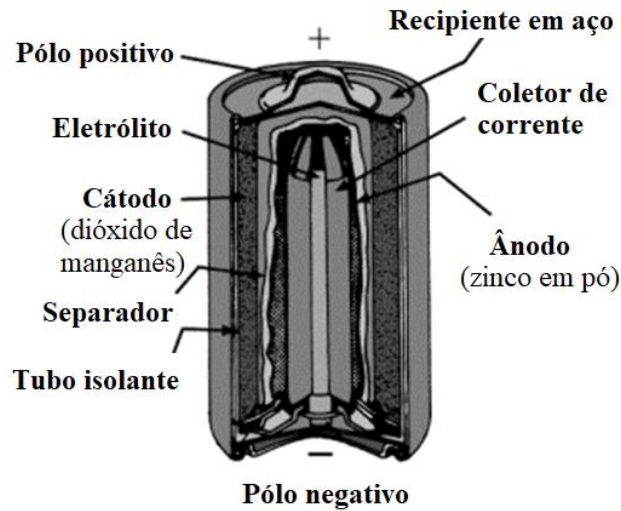
#### 2.1.2.1 Pilhas alcalinas

As primeiras pilhas de zinco/dióxido de manganês foram desenvolvidas por George Leclanché em 1860, cujo funcionamento é muito similar com o das pilhas utilizadas atualmente. A sua composição consiste em um eletrólito de cloreto de amônio e cloreto de zinco, seu ânodo por zinco metálico e o cátodo por um tubo de grafite em uma mistura de pó de dióxido de manganês (BOCCHI; FERRACIN; BIAGGIO, 2000).

As pilhas alcalinas que vem sendo utilizadas até o presente momento foram desenvolvidas em 1949, por meio de uma modificação na composição do eletrólito, devido à toxicidade das de Lalanché, e no invólucro metálico. Nas pilhas atuais o cloreto de amônio foi substituído por hidróxido de potássio ou sódio, que é utilizado em uma forma pastosa. A sua estrutura pode ser observada a Figura 1 na próxima página.

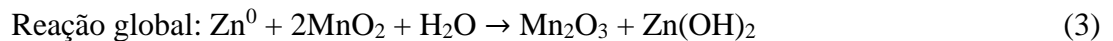
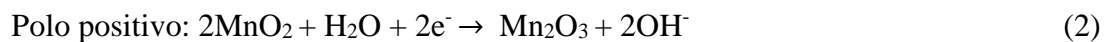
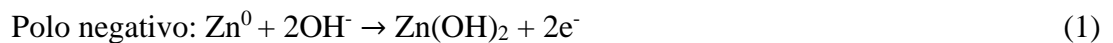
Quanto à sua composição, o ânodo contém entre 12% e 25% de zinco metálico em uma solução de 4 a 8% de KOH, o cátodo é composto de 30% a 45% de dióxido de manganês com 2% a 6% de grafite compactados (AGOURAKIS *et al.*, 2006).

Figura 1 - Pilha de zinco/dióxido de manganês (alcalina).



Fonte: Adaptado de Bocchi *et al.*, 2000.

As reações que ocorrem na pilha proporcionam potencial de circuito aberto de 1,55 V. De modo geral, o funcionamento das pilhas envolve a redução e a oxidação de seus componentes, neste caso as reações podem ser representadas da seguinte maneira:



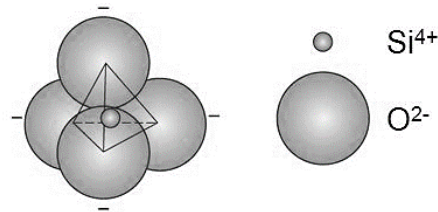
## 2.2 VIDROS

Os primeiros registros de vidro produzidos pelos humanos são datados em 7000 a.C. pelos fenícios, que obtiveram esse material por acidente após utilização de fornos em praias. Entretanto a técnica de obtenção de vidros incolores e com técnicas de sopro foi desenvolvida somente por volta de 200 d.C. Desde então, diferentes processos foram desenvolvidos, cada vez com mais rigor e especificidade; e o vidro então se tornou um material essencial para diversas atividades humanas (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Os vidros são a classe das cerâmicas formados principalmente por dióxido de silício (Figura 2), que estão dispostos em tetraedros, formando uma rede com regiões organizadas (estrutura cristalina) ou sem uma organização, amorfa (sílica fundida), dependendo de como esses tetraedros estão conectados.



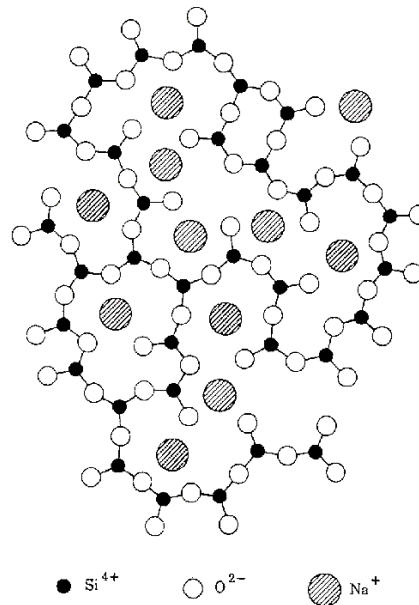
Figura 2 - Tetraedro silício-oxigênio ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ).



Fonte: Adaptado de Callister (2005).

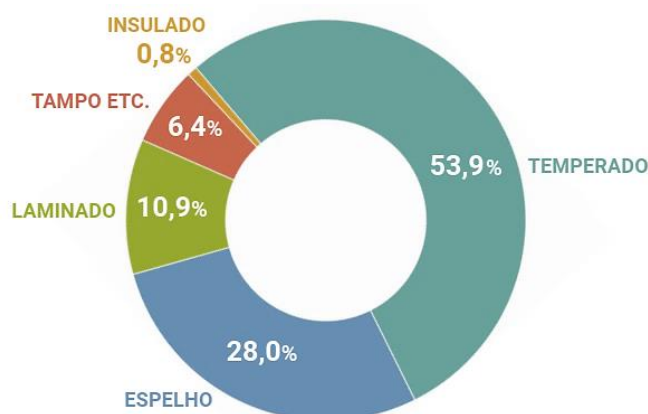
Industrialmente utiliza-se uma série de óxidos em menores quantidades para se modificar a estrutura do vidro e conseqüentemente alterar suas propriedades. Alguns dos óxidos mais utilizados são:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Um exemplo dessa alteração é demonstrado na Figura 3. Esses compostos são chamados de modificadores de rede e serão discutidos em maior detalhe no tópico 2.2.2.

Figura 3 - Representação esquemática das posições dos íons em um vidro sódio-silicato.



Fonte: Adaptado de Callister (2005).

Como citado anteriormente, o vidro está presente nos mais diversos setores tecnológicos e estima-se que em 2019 no Brasil foram produzidas 7,53 toneladas por dia de vidro, um aumento de 8% em relação ao ano de 2018 (ABRAVIDRO, 2019). Desse montante produzido, a maior parcela corresponde ao vidro temperado, seguido pelo vidro espelho e laminado, como mostra a Figura 4.

Figura 4 - Participação por produto em 2018 (m<sup>3</sup>).

Fonte: Adaptado de Abravidro, 2019.

Essa diversidade de aplicações do vidro dificulta os processos de reciclagem, pois muitas vezes são utilizados com outros materiais como polímeros ou metais e essa carga extra gera custo maior em sua separação e metodologia de reciclagem. Existem diversas classes de vidros, cada qual com sua particularidade, como mostra o Quadro 4.

Quadro 4 - Grupos químicos do vidro e suas características.

Grupo	Utilização / Características
<b>Vidros soda-cal</b>	Tipo mais comum, encontrado no vidro plano, lâmpadas, recipientes, etc.
<b>Vidros de sílica fundida</b>	Altas temperaturas de trabalho, baixo coeficiente de expansão, alta resistência química. Aplicação em laboratórios de alta tecnologia.
<b>Vidros de borossilicato</b>	Resistência à corrosão química, baixo coeficiente de expansão térmica. Utilizado em utensílios domésticos, lâmpadas e vidrarias.
<b>Vidros de chumbo</b>	Baixa temperatura de fusão e de trabalho, alto índice de refração e densidade. Utilizados como protetor de radiação.
<b>Vidros de silicato de alumínio</b>	Alta durabilidade química e estabilidade dimensional à altas temperaturas. Utilizados em tubos de combustão e fibras de reforço.

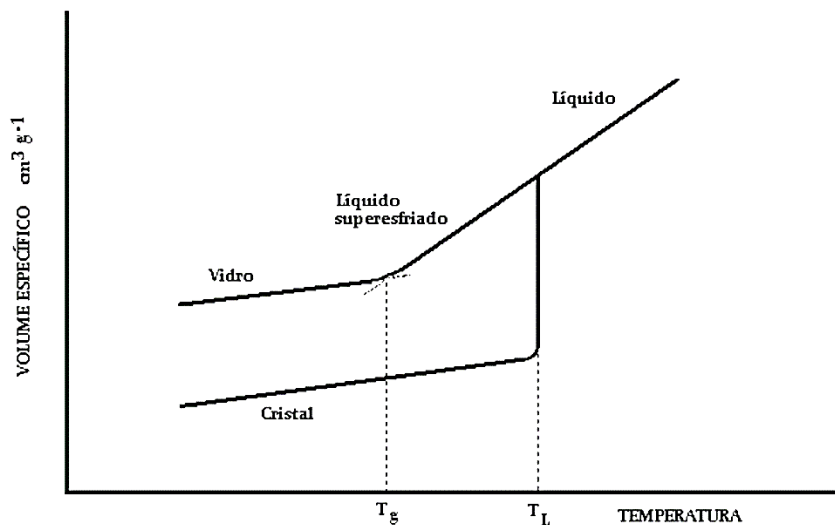
Fonte: GIOCOMINI, [s.d.]

Esses grupos possuem diferentes aplicações devido às suas distintas propriedades, que são atribuídas ao seu modo de processamento, mas principalmente à sua composição química, que é discutida mais profundamente nos tópicos a seguir.

### 2.2.1 Propriedades do Vidro

A principal característica dos materiais vítreos reside em uma estrutura não-cristalina, que pode ser observada por meio do gráfico de resfriamento a partir de sua fase líquida, como demonstrado na Figura 5

Figura 5 - Comportamento do volume específico de acordo com a temperatura de materiais cristalinos e não-cristalinos.

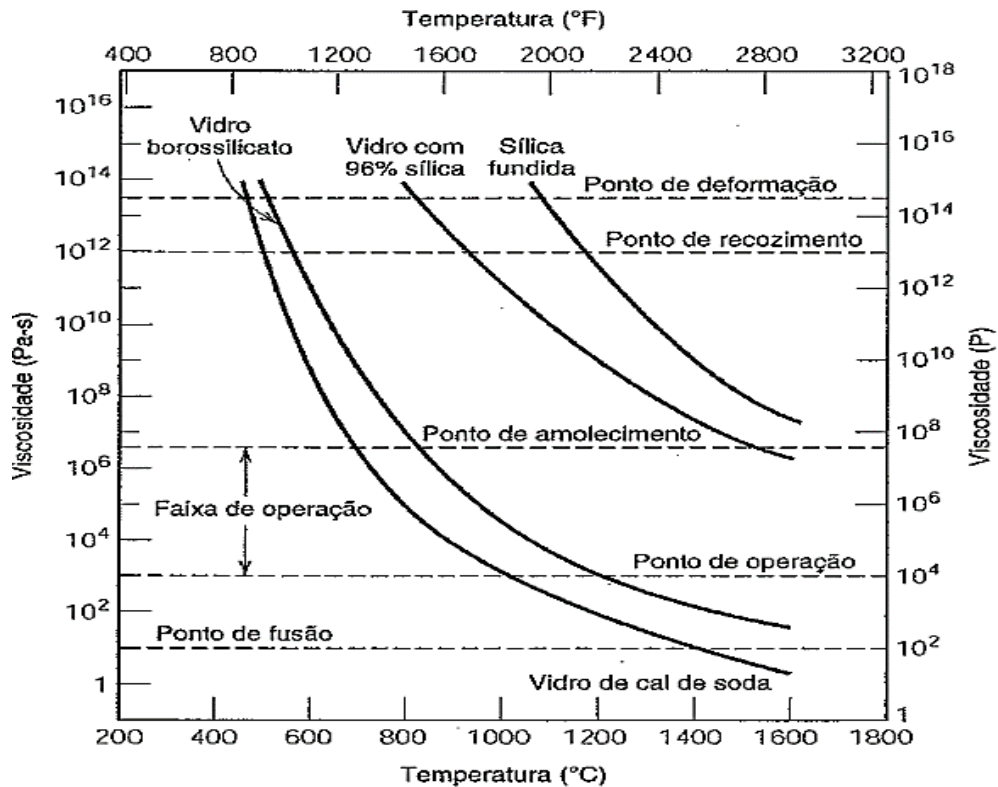


Fonte: Adaptado de Callister (2005).

Partindo de um líquido que está acima da temperatura de fusão ( $T_L$ ) há uma diminuição do volume específico, abaixo desta temperatura há uma divergência no comportamento de materiais amorfos e cristalinos, estes últimos permanecem na mesma temperatura até que o líquido se solidifique, ocasionando redução drástica de seu volume específico, já os amorfos não passam por esse processo, reduzindo vagarosamente seu volume específico até a temperatura vítrea ( $T_g$ ), em que a viscosidade aumenta ao ponto de não poder modificar mais sua forma.

As condições de operação para se trabalhar e manipular o vidro ocorrem entre a  $T_g$  e a  $T_L$  devido a sua viscosidade, como mostrado na Figura 6. A viscosidade dos vidros é determinada principalmente pelo modo como sua estrutura se apresenta, mais cristalina ou amorfa, e pelos modificadores de rede presentes na mesma. Em temperaturas acima do ponto de deformação a viscosidade se encontra em torno de  $3 \cdot 10^{14}$  Pa s, o que possibilita a deformação plástica, entretanto recomenda-se trabalhar em viscosidades na faixa de  $10^4$  Pa s (CALLISTER, 2005).

Figura 6 - Gráfico de viscosidade x temperatura para diferentes tipos de vidro.



Fonte: CALLISTER, 2005.

Os vidros apresentam certas características que os tornam interessantes, como sua resistência química e mecânica (quando comparado aos polímeros) associada às suas propriedades óticas. Sua utilização como vidro estrutural ou lentes será determinada de acordo com seu índice de refração e sua transmitância, uma vez que os vidros em sua maioria apresentam uma alta transparência. Já para vidrarias ou materiais estruturais, propriedades como a resistência mecânica, ao impacto e ao choque térmico são mais necessárias. (ABIVIDRO, 2020).

### 2.2.2 Modificadores de Rede

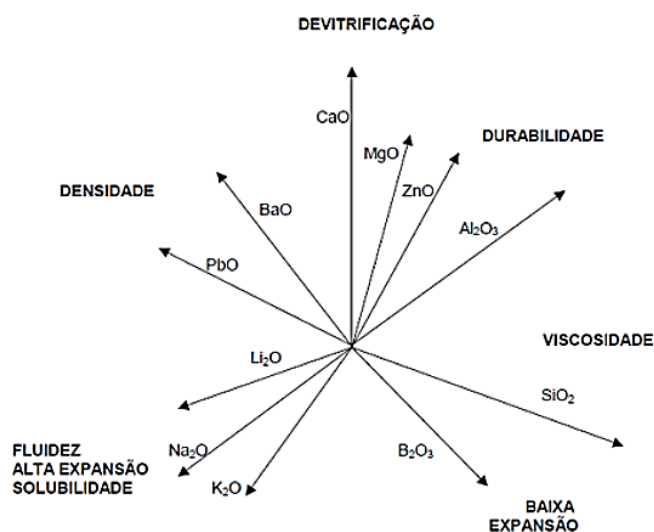
Os vidros são formados pelos chamados “formadores de rede”, em que o principal constituinte é o  $\text{SiO}_2$ , entretanto, a rede pode também ser formada por outros óxidos, tais como  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Uma das maneiras de se alterar as propriedades do vidro é por meio da adição dos modificadores de rede.

A natureza desse modificador de rede determinará como ele se inserirá na estrutura. Alguns óxidos como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{BaO}$  trazem elétrons a mais para a estrutura,

causando a ruptura da ligação entre silício e oxigênio, proporcionando uma estrutura mais amorfa, diminuindo a temperatura de fusão desses vidros, com consequência de também modificar algumas propriedades (CALLISTER, 2005).

Existem ainda alguns modificadores intermediários, que podem ou não atuar como formadores de rede em condições específicas, sendo eles o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ . A Figura 7 exibe algumas funções que estes óxidos promovem quando adicionados em um vidro composto por sílica fundida.

Figura 7 - Funções de alguns óxidos no vidro.



Fonte: AKERMAN, 2000.

A utilização desses modificadores de rede determinará suas propriedades e aplicações do vidro, como demonstrado na Tabela 2 na próxima página.

Tabela 2 - Composição de vidros comerciais.

Tipo do Vidro	Composição (% em massa)					
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	Outros
<b>Sílica fundida</b>	>99,5					
<b>96% Sílica (Vycor)</b>	96					
<b>Borossilicato (Pyrex ®)</b>	81	3,5		2,5	13	
<b>Recipientes (Soda-Cal)</b>	74	16	5	1		4 MgO
<b>Fibra de Vidro</b>	55		16	15	10	4 MgO
<b>Lentes Óticas</b>	54	1				37 PbO; 8 K <sub>2</sub> O
<b>Vidro cerâmica (Pyroceram ®)</b>	43,5	14		30	5,5	6,5 TiO <sub>2</sub> ; 0,5 As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Adaptado de Callister (2005).

Os modificadores de rede mudam, principalmente, as temperaturas de transição vítrea, amolecimento e fusão do vidro e, por este motivo, é importante o conhecimento de sua composição para determinar a faixa de temperatura em que este determinado vidro será trabalhado e suas condições de aplicação.

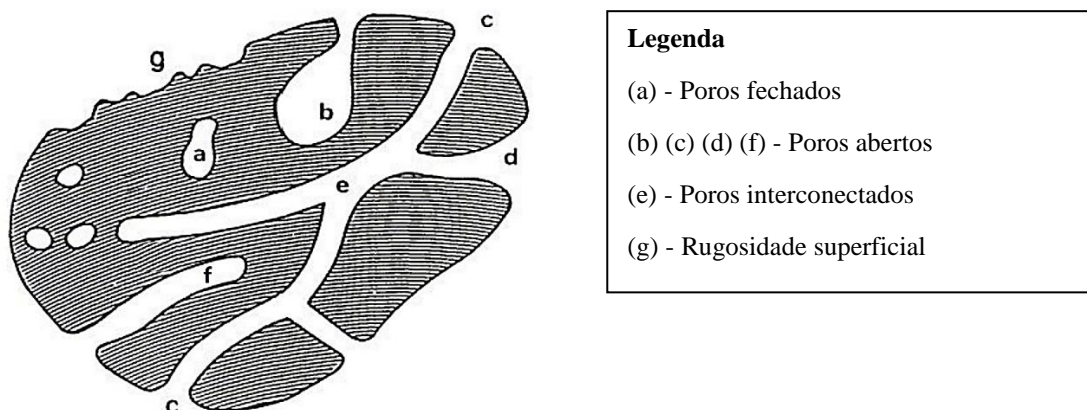
### 2.3 ESPUMAS SÓLIDAS

Uma classe de materiais que chama atenção pelas suas propriedades são as cerâmicas celulares, que apresentam elevada porosidade devido à presença de poros e baixa densidade (OHL; KAPPA; WILKER, 2011). Elas apresentam propriedades características de materiais cerâmicos, tais como elevada refratariedade e resistência a ataques químicos. As espumas sólidas são sistemas bifásicos compostos pela fase sólida e a fase gasosa. Quanto à parte sólida, essas espumas podem ser cerâmicas, metálicas ou poliméricas.

Naturalmente, espumas sólidas podem ser encontradas próximas a escórias vulcânicas, as chamadas pedra-pomes. São materiais compostos geralmente por minerais ricos em silício, entretanto podem ser encontradas em diversas formas, tal como basalto (VENEZIA; FLORIANO; DEGANELLO, 1992).

Os tipos e tamanhos de poros influenciarão nas propriedades das espumas sólidas, na Figura 8 pode-se observar a diferença dos tipos de poros.

Figura 8 - Classificação dos poros de acordo com seu tipo e forma.



Fonte: Adaptado de IUPAC (1994).

A Figura 8 apresenta: (a) poros fechados, em que o ar está aprisionado dentro da estrutura; poros representados por (b), (c), (d) e (f) são descritos como poros abertos por apresentarem uma comunicação da superfície com o interior do grão; (b) e (f) são descritos como sem saída ou poro tipo gargalo; quando há uma conexão entre os poros, são chamados

poros interconectados, representados pela letra (e); a letra (g) mostra uma rugosidade superficial uma vez que a irregularidade não apresenta profundidade suficiente para ser classificada como um poro propriamente dito (IUPAC, 1994).

A classificação dos tipos de poros é um fator determinante para sua aplicação, em que por um lado poros fechados melhoram propriedades mecânicas como a resistência à compressão e diminuem a condutividade térmica, quando se precisa que um fluido percorra o material são necessários poros interconectados. Outro fator que influencia principalmente a área superficial do material e a capacidade de adsorção é o tamanho dos poros que segundo a IUPAC (1994), podem ser classificados três divisões, a saber: microporos, com diâmetro inferior a 2 nm; mesoporos, com diâmetro entre 2 nm e 50 nm; e macroporos, com diâmetro acima de 50 nm.

As primeiras espumas sólidas comerciais são datadas na década de 1930, com a maioria de sua utilização em construções como isolantes térmicos. Em 1950, a produção em maior escala foi de espumas de poliuretano (ZHAO, 2012). Entretanto, as espumas metálicas tem seu processamento consolidado na década de 1990, sendo utilizadas, principalmente, em indústria automobilística (TOPIN *et al.*, 2006). As espumas de vidro têm ganhado cada vez mais destaque devido à necessidade crescente da reciclagem de vidro associado aos avanços tecnológicos na aplicação desses materiais, que é discutido no tópico 2.3.1.

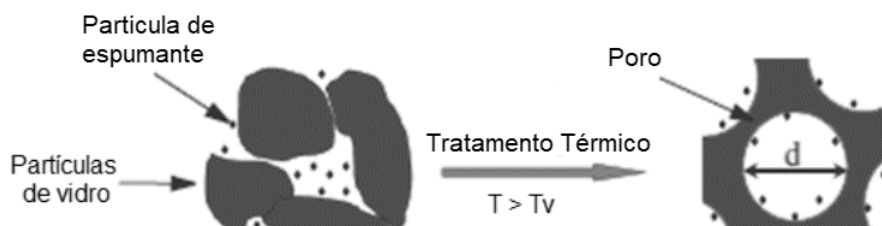
### 2.3.1 Espumas Vítreas

As espumas vítreas, ou do inglês *foam glass*, são materiais geralmente aplicados como isolantes acústicos e térmicos em construções ou outras instalações. Suas propriedades englobam a baixa densidade (entre 100 e 600 kg m<sup>-3</sup>), alta porosidade (acima de 90%), alta resistência química e estabilidade térmica (OWOEYE *et al.*, 2020; TRAVAN *et al.*, 2017). Esse conjunto de propriedades as tornam atrativas para utilização desse material em aplicações convencionais como isolante.

Um fator importante na obtenção das espumas de vidro é a presença de agentes espumantes durante o tratamento térmico. Os agentes espumantes são compostos que por meio de reações ou decomposição com o aumento da temperatura liberam gases. A expansão, tamanho e morfologia dos poros dependerá tanto da temperatura de queima, composição do vidro e do agente espumante, que pode contemplar diferentes substâncias, tais como carbono, carbetos, alguns óxidos e hidróxidos.

A Figura 9 apresenta o esquema de como a espumação ocorre durante o processo de tratamento térmico, em que a temperatura é superior à temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ). O tamanho do poro e sua morfologia serão determinados pela emissão de gases associada à viscosidade do vidro, em que pode coalescer, formando então poros abertos e interconectados, ou permanecer com o gás preso em seu interior (poros fechados), variando a espessura da parede dos poros.

Figura 9 - Esquema de espumação em uma espuma vítrea.



Fonte: Adaptado de Steiner (2006).

Existem diversos estudos para obtenção de espumas vítreas para diferentes aplicações que partem de diferentes composições de vidro, de agente espumantes e passam por diferentes processamentos, adequando-se aos equipamentos e às matérias primas disponíveis.

Tabela 3 - Propriedades das espumas vítreas de artigos científicos.

Propriedade					Referência
Densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Porosidade aparente (%)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Condutivida de térmica ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	
378	86,1	4	-	0,080	(MÉAR <i>et al.</i> , 2007)
140	93,6	-	-	0,034	(PĂUNESCU; DRĂGOESCU; AXINTE, 2018)
131	80-90	-	-	0,042	(KÖNIG; PETERSEN; YUE, 2015)
290	-	-	1,7	0,080	(KS, 2018)
410	-	0,3	2,7	0,050	(QIN <i>et al.</i> , 2018)
591	66,1	2,59	3,95	-	(CHEN <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: O autor.



A Tabela 3 apresenta valores de algumas propriedades avaliadas em diferentes artigos científicos que por sua vez apresentam diversas rotas, composições e condições de obtenção para diferentes aplicações. Entretanto a maioria desses artigos apresenta objetivos comuns em relações à espuma de vidro, que seria a baixa densidade, porosidade e as melhores resistências mecânicas possíveis, com uma baixa condutividade térmica.

Devido à propriedade do vidro soda-cálcio de possuir temperatura de fusão inferior a dos vidros de sílica fundida ou de borossilicato, ele é um dos mais utilizados estruturalmente, além de não possuir elementos com alto potencial de toxicidade, como os vidros de chumbo. Esse grupo de vidros é processado principalmente pelo processo *float* e é empregado em diversos produtos, elevando seu potencial de reciclagem por meio de seu emprego como espumas de vidro.

A aplicação mais usual das espumas de vidro é a de isolante térmico, entretanto algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas para sua utilização como filtros (PĂUNESCU; DRĂGOESCU; AXINTE, 2018) e como catalisador heterogêneo (LEBULLENGER *et al.*, 2010).

Os estudos de Sharifikolouei *et al.*(2020) mostram a possibilidade da utilização de espumas vítreas, para imobilização de Pb e Cd adsorvidos em casca de arroz. Já o trabalho de Paunescu *et al.* (2019) busca diferentes rotas para obtenção de espumas vítreas. Estes pesquisadores obtiveram as espumas usando radiação de micro-ondas, ao invés de fornos convencionais, desta maneira obtiveram uma redução no custo energético e modificação propriedades do material comparáveis aos produtos comerciais.

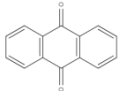
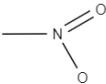
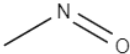
## 2.4 CORANTES

Nas últimas décadas, as atividades humanas impactaram negativamente o meio ambiente, principalmente o meio aquático devido a emissão de poluentes provenientes da indústria farmacêutica, alimentícia, fertilizantes e agrotóxicos da agroindústria e corantes derivados principalmente da indústria têxtil (XIE *et al.*, 2018).

Os corantes podem ser classificados como naturais ou sintéticos, estes últimos ganhando cada vez mais destaque industrialmente devido à sua variedade de cores, resistência e viabilidade econômica. Além de sua origem, os corantes são classificados de acordo com sua

estrutura química e formas de aplicação. A sua estrutura pode se apresentar de forma azo, antroquinona, nitro ou nitroso, demonstrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação de corantes de acordo com o grupo cromóforo.

Classe	Azo	Antroquinona	Nitro	Nitroso
<b>Cromóforo</b>	$\text{— N} \equiv \text{N —}$			

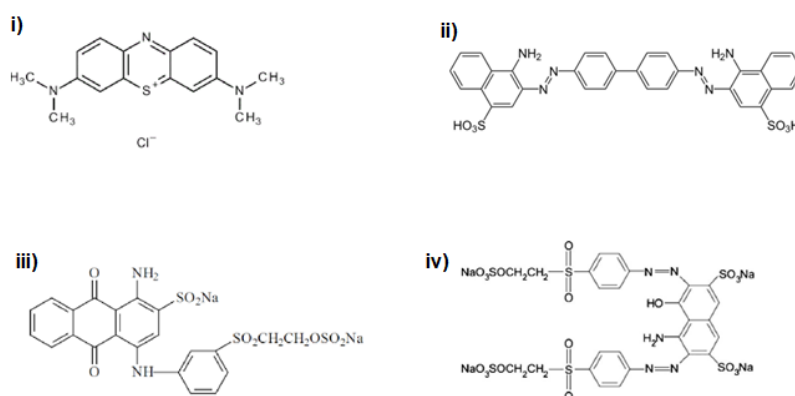
Fonte: O autor.

Estes corantes sintéticos são amplamente utilizados em indústrias têxteis, de papel e celulose, borrachas, couro, cosmético e alimentícias, sendo mais de  $7.10^5$  toneladas anuais de corantes produzidos mundialmente. (KONICKI; SIBERA; NARKIEWICZ, 2018). Seu descarte em corpos hídricos ocasiona sérios problemas como o bloqueio da luz solar, impedindo a fotossíntese e contaminando este meio, uma vez que alguns corantes apresentam propriedades carcinogênicas (RANGEL *et al.*, 2018).

Quanto aos riscos envolvendo corantes, os do grupo azo apresentam elevada toxicidade decorrente da presença de aminas aromáticas em sua estrutura. Estas ligações garantem elevada estabilidade à molécula, que por sua vez dificilmente é degradada por meio de ações de micro-organismos (biodegradação), contaminando o meio aquático em que são eliminados (AKYOL; BAYRAMO, 2005).

Há uma grande diversidade de opções de corantes para utilização na indústria têxtil, cerca de 100 mil estão disponíveis em diferentes tons, colorações, aplicação, resistência e preços. Alguns corantes são representados na Figura 10.

Figura 10 - Estruturas de alguns corantes têxteis, sendo: i) azul de metileno; ii) vermelho do congo; iii) reativo azul QR-19; e iv) preto reativo 5.



Fonte: O autor.

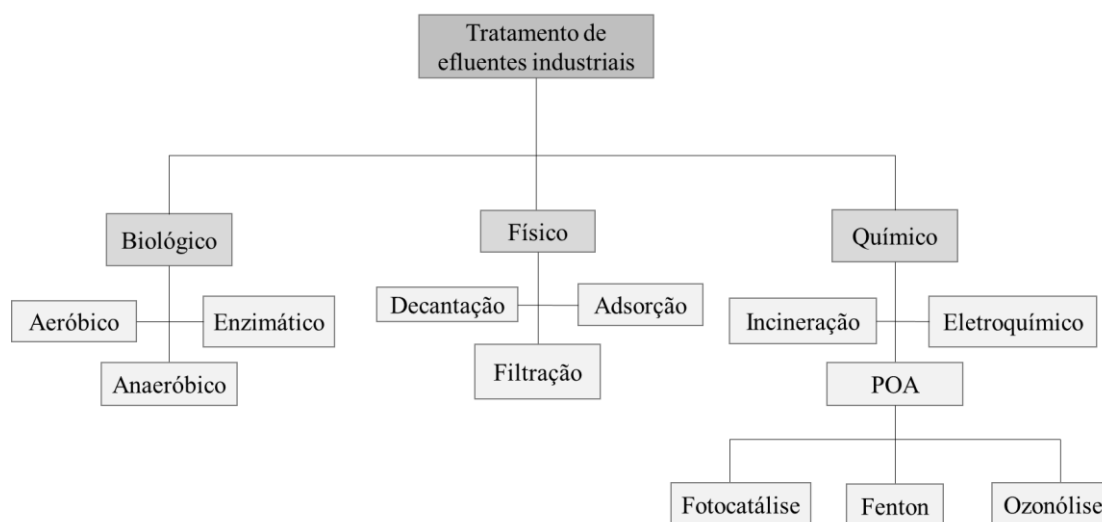
Dentre essas categorias, os corantes mais utilizados possuem a estrutura do grupo azo, representando cerca de 50% dos corantes utilizados, por este motivo é necessário cada vez mais desenvolver e aplicar métodos de tratamentos de efluentes efetivos para remoção desses compostos.

## 2.5 TRATAMENTOS DE EFLUENTES

A legislação vigente sobre o controle de lançamento de efluentes é regida pelo CONAMA, Resolução nº430/2011 (BRASIL, 2011), que dita que todo efluente deve ser tratado e atender as exigências de limites máximos de contaminantes antes de seu lançamento nos corpos hídricos. Por este motivo são necessários investimentos para tratar esses efluentes, que muitas vezes geram custos adicionais com equipamento, tempo e espaço em uma planta industrial.

Dentre as diversas atividades industriais, a indústria têxtil é uma das que mais lança efluentes nos ambientes aquáticos devido às diversas etapas que envolvem lavagens e consumo de água, por este motivo o modo como esses efluentes são tratados é uma etapa essencial do processo de produção. Na Figura 11 são apresentados alguns métodos para tratamento de efluentes industriais.

Figura 11 - Fluxograma das principais formas de tratamento de efluentes.



Fonte: Adaptado de Gomes (2012).

Apesar dos métodos físicos serem muito utilizados, principalmente a decantação e a adsorção, estes apresentam algumas desvantagens tais como elevado custo e difícil regeneração

ou separação, além de muitas vezes somente transferirem o contaminante para outra fase, não eliminando totalmente o problema (YAGUB *et al.*, 2014).

Devido à necessidade ambiental e legislativa, têm se desenvolvido novos métodos para o tratamento desses efluentes, utilizando resíduos como matéria prima para diminuir os custos relacionados ao processo, além de se utilizarem os métodos químicos e Processos Oxidativos Avançados (POAs), que tem se mostrado promissores para esta finalidade.

### 2.5.1 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados se baseiam na geração de radicais hidroxilas de diversas maneiras para a degradação de compostos orgânicos em produtos menos tóxicos do que os originais (DEWIL *et al.*, 2017). Existe uma variedade formas com que a origem dos radicais hidroxila ocorre, dependendo do meio e/ou reações envolvidas, como mostrado no Quadro 5.

Quadro 5 - Alguns exemplos de processos oxidativos avançados.

	<b>Processo</b>	<b>Agente oxidante</b>
<b>Ozonização</b>	-	O <sub>3</sub>
	Combinada com peróxido de hidrogênio	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Combinada com irradiação	O <sub>3</sub> / UV
	Combinada com peróxido de hidrogênio e irradiação	O <sub>3</sub> / UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Combinada com catalisadores	O <sub>3</sub> / catalisador
<b>Fenton</b>	-	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Foto-fenton	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
	Eletro-fenton	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / eV

Fonte: Adaptado de Araújo *et al.* (2016).

Uma das vantagens de se utilizar os POAs é que o radical hidroxila (HO·) apresenta um alto potencial redutor (2,8 V) e não possui seletividade reacional, possibilitando a degradação de diversos componentes orgânicos em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais orgânicos (BOKARE; CHOI, 2014).

Os processos mostrados no Quadro 5 com a finalidade de melhorar a formação de radicais, podem apresentar ainda mais modificações. Portanto, é comum encontrar adaptações e misturas de mais de um POA dependendo de qual é a substância de interesse a ser degradada.

Dentre os POAs, um processo que chama atenção são os Fenton e foto-Fenton, que utilizam ferro em sua composição para promover a geração de radicais livres. Neste primeiro o mecanismo se dá por meio da ruptura das ligações no  $H_2O_2$  pelo ferro, o segundo o processo é semelhante, mas ativação é realizada por meio de de uma fonte de radiação na região do visível.

Durante o processo de fotocatalise é possível utilizar diversas fontes de radiação em diferentes faixas de radiação, podendo ser UV, lâmpadas de mercúrio, LED, na região do visível e até luz solar no processo de oxidação.

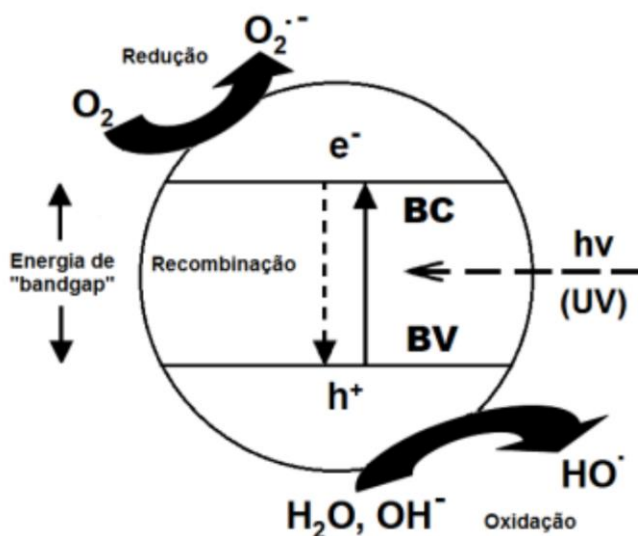
Entretanto, muitos desses processos geram resíduos ou requirem tratamentos posteriores antes da liberação dos efluentes. No processo Fenton, o material se encontra na forma de pó, requerendo filtrações que podem se tornar o processo menos prático e mais custoso, além do cuidado ao peróxido de hidrogênio residual e lixiviação do ferro após o processo. Uma alternativa que cada vez está sendo mais pesquisada contempla materiais que possam ser removidos de formas simplificadas, seja por processos magnéticos ou a utilização de um suporte para fixação de catalisadores em sua superfície (BUTHIYAPPAN; AZIZ; DAUD, 2016).

#### 2.5.1.1 Fotocatálise heterogênea

Na fotocatalise heterogênea ocorre a foto-indução sobre a superfície de um catalisador sólido semiconductor, gerando os radicais livres que atuarão na degradação do composto orgânico. Um dos catalisadores mais utilizados é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), o qual atua sob irradiação UV ou luz visível.

O mecanismo simplificado de foto ativação de um sólido semiconductor é representado na Figura 12. Os materiais semicondutores apresentam um *band gap* inferior a 4,0 eV e, ao receberem energia de uma radiação (UV, visível, etc.), acontece a excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Após a excitação eletrônica, as cargas geradas podem se recombinar ou então migrar para a superfície da partícula de semiconductor, e, por meio de reações redox, gerar radicais livres ( $OH\cdot$ ).

Figura 12 - Mecanismo de foto ativação em um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Ramos (2012).

A aplicação do fotocatalisador é definida principalmente pelo seu *band gap*, ou seja, a faixa em que ocorrerá efetivamente a formação desses radicais livres promovidos pela luz. Os valores de *band gap* de alguns semicondutores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de band gap para alguns semicondutores.

Semicondutor	Band gap (eV)	Semicondutor	Band gap (eV)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	CdSe	1,7
CdS	2,5	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,7
WO <sub>3</sub>	2,8	CuO <sub>2</sub>	2,2
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	3,0	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,4
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2	CeO <sub>2</sub>	2,94
ZnO	3,2	ZnS	3,6
SnO <sub>2</sub>	3,5	SiC	3,0

Fonte: MAMBA; MISHRA, 2016

Ao observar os valores de *band gap* apresentados nota-se que são valores relativamente altos, por este motivo tem se estudado cada vez mais a dopagem de semicondutores para obtenção de menores *band gaps*, possibilitando a utilização desses semicondutores como fotocatalisadores com maior facilidade.

O trabalho de Xu *et al.* (2016) avalia as propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub> em um suporte de espuma sólida devido às suas propriedades de elevada área superficial, alta capacidade adsortiva do corante escolhido para o estudo. Ao se utilizar uma espuma sólida como suporte para um catalisador têm se a vantagem de sua estrutura porosa permitir a

incidência de luz na superfície do material e sua fácil reutilização após o uso, mostrando-se um caminho promissor para a fotocatalise heterogênea.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Produzir espumas vítreas a partir de resíduos de vidros plano e resíduos de pilhas alcalinas visando sua aplicabilidade como fotocatalisador na degradação de azul de metileno.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as matérias-primas, zinco/óxido de zinco, hidróxido de potássio, carbono e óxido de manganês a partir de pilhas alcalinas exauridas e pó de vidro com granulometria adequada para a utilização na obtenção das espumas de vidro;
- Obter espumas vítreas com composição, porosidade, densidade e resistência mecânica apropriadas para utilização como fotocatalisadores;
- Avaliar as propriedades fotocatalíticas na degradação de um corante orgânico (azul de metileno);
- Utilizar planejamento experimental do tipo  $3^{3-1}$  para determinar as melhores condições de fotodegradação utilizando o corante azul de metileno.



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 OBTENÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

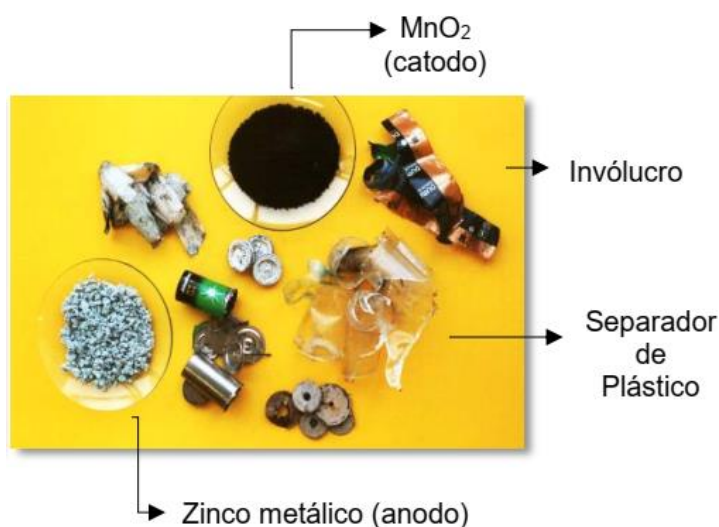
#### 4.1.1 Pó de Vidro Plano

Neste trabalho utilizou-se como matéria prima resíduos de vidro plano provenientes de trabalhos posteriores do grupo de pesquisa, previamente fragmentado, com granulometria acima de 200 mesh. Esse resíduo, para obtenção do pó de vidro, foi moído em almofariz-pistilo e passado em peneira 200 mesh.

#### 4.1.2 Separação dos Componentes das Pilhas

Nesta etapa do trabalho, após a seleção das pilhas alcalinas exauridas, realizou-se a extração manual do ânodo, fonte de zinco/óxido de zinco e hidróxido de potássio, e do cátodo, fonte de carbono e óxido de manganês. Os componentes metálicos e plásticos que compõem as pilhas foram separados para posterior descarte adequado. Esses componentes podem ser observados na Figura 13.

Figura 13 - Componentes de uma pilha alcalina.



Fonte: Adaptado de Wolff (2001).

O ânodo extraído em forma pastosa foi colocado em estufa a 70 °C, durante 24 h, para secagem e posterior desaglomeração em almofariz e pistilo. O material obtido foi passado em peneira de 100 mesh. O cátodo foi lavado em moinho giratório, em jarro de polipropileno com água e cargas de zircônia do tipo CSZ, como agente de moagem, durante 2 horas. A suspensão foi então levada a estufa à 70°C durante 24h. O pó obtido foi desaglomerado em almofariz e pistilo e passado em peneira de 100 mesh.

#### 4.2 PRODUÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

Foram obtidas espumas de vidros em diversas composições, como descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Nomenclatura e composição das espumas de vidro sintetizadas.

Descrição	Codificação	Composição (% em massa)				
		Vidro	Ânodo	Cátodo	Calcário Dolomítico	ZnO Comercial
<b>Pó de vidro com agente espumante</b>	FGpuro	95	-	-	5	-
<b>Pó de vidro com ZnO comercial e agente espumante</b>	FGPa5	90	-	-	5	5
	FGPa10	85	-	-	5	10
	FGPa15	80	-	-	5	15
<b>Pó de vidro com ânodo sem tratamento</b>	FGSt5	95	5	-	-	-
	FGSt10	90	10	-	-	-
	FGSt15	85	15	-	-	-
<b>Pó de vidro com ânodo homogeneizados</b>	FGHm5	95	5	-	-	-
	FGHm10	90	10	-	-	-
	An10	90	10	-	-	-
<b>Pó de vidro e misturas entre cátodo e ânodo</b>	An8	90	8	2	-	-
	An5	90	5	5	-	-
	An2	90	2	8	-	-
	An0	90	-	10	-	-

Fonte: O autor.

Foi utilizada a abreviação *foam glass* (FG), para facilitar a nomenclatura das amostras, seguida pelo composto característico e sua quantidade quando for o caso.

Para fins de comparação, foram conformadas espumas vítreas com um agente espumante amplamente utilizado em outros trabalhos do Grupo de Pesquisa em Materiais Estruturas e Funcionais (GPMEF), o calcário dolomítico (comercial) que é abundante na região dos Campos Gerais (Paraná), (FGpuro) e 10% em massa de óxido de zinco comercial (FGPa), para avaliar a sua incorporação na estrutura da espuma vítrea.

O último grupo de amostras (An) teve a composição obtida misturando-se previamente quantidades do ânodo e cátodo da pilha. Essas misturas foram preparadas em moinho giratório por 2h em pote de polipropileno com água e secos em estufa, seguindo as proporções apresentadas na Tabela 6. Após secas, essas misturas foram adicionadas então em 10% de massa com o pó de vidro.

A amostra An10 tem composição idêntica à FGSt10, entretanto, seu processamento foi diferente na etapa de tratamento do ânodo. Nesse caso, escolheu-se a alteração de sua codificação para facilitar a comparação com o seu grupo de amostras.

Após as misturas, as amostras foram homogeneizadas em um pote de polipropileno, durante 30 minutos em um moinho giratório, foi adicionado 10% de álcool isopropílico (m/m). Uma das amostras (FGHm) passou por uma rota diferente, após a mistura do pó de vidro com o ânodo foi adicionado 20% (v/m) de álcool isopropílico, juntamente com cargas de zircônia, e colocadas em moinho giratório durante 2 horas. A solução então seca em estufa e seguiu o procedimento citado anteriormente para as outras amostras.

Um molde metálico medindo 45,00 x 8,00 mm, com a profundidade variando de acordo com a quantidade de amostra, foi utilizado para conformar as misturas. Para a conformação das amostras utilizou-se uma pressão de 40 MPa durante 10 segundos e uma prensa hidráulica do modelo Bovenau 15T. As medidas finais dos corpos cerâmicos foram realizadas com um paquímetro metálico da marca Mitutoyo. O corpo cerâmico verde foi calcinado em um forno elétrico marca JUNG (modelo 0912) à uma taxa de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e temperatura máxima de  $760^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

#### 4.3.1 Ensaio de Arquimedes

Foram realizados ensaios utilizando o método de Arquimedes, que pode avaliar a porosidade aparente, absorção de água, densidade relativa e densidade de *bulk*, de acordo com a norma ASTM C20-00 (ASTM, 2010). As amostras foram lixadas com lixas de aço (gramatura 60) e cortadas em dimensões semelhantes para a realização da análise.

#### 4.3.2 Expansão Volumétrica

A expansão volumétrica das amostras após queima foi quantificada por meio de um picnômetro metálico com volume de 100 mL. A calibração do instrumento segue a Equação 1:

$$V_{pic} = \frac{(M_p - A)}{Q} \quad (1)$$

Na qual  $V_{pic}$  é o volume do picnômetro ( $\text{cm}^3$ ),  $M_p$  é a massa do picnômetro vazio (g);  $A$  é a massa do picnômetro cheio de água (g); e  $Q$  é a massa específica da água ( $\text{g cm}^{-3}$ ) na temperatura em que o ensaio foi realizado.

Para realização do ensaio, utilizou-se um filme de PVC para envolver as amostras de espuma de vidro, de modo a impedir que a água penetre na mesma. O volume das amostras é obtido por meio da Equação 2:

$$V_f = V_{pic} - \frac{(M_{tot} - M_p - M_b)}{d_{\text{água}}} - \frac{(M_{pvc} - M_b)}{d_{pvc}} \quad (2)$$

Na qual  $V_f$  é o volume final da amostra;  $M_{tot}$  é a massa do picnômetro com água e a amostra;  $M_b$  é a massa somente da amostra;  $M_{pvc}$  é a massa da amostra envolta pelo filme de PVC; e  $d_{\text{água}}$  e  $d_{pvc}$  são as densidades da água e do filme de PVC, respectivamente.

Para obtenção da porcentagem de expansão utilizou-se a Equação 3:

$$\%Exp = \frac{V_f - V_i}{V_i} \quad (3)$$

Em que  $V_i$  é o volume inicial da amostra, antes da queima, o qual foi obtido por meio da medida do corpo verde com um paquímetro.

#### 4.3.3 Difractometria de Raios X

Para avaliação das fases cristalinas dos materiais de partida e das espumas vítreas foi realizada difratometria de raios X, difratômetro Shimadzu XRD 6000 alocado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com fonte de radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). As análises foram realizadas em modo de varredura contínua no intervalo de  $3,0^\circ \leq 2\theta \leq 100,0^\circ$ , com velocidade de varredura de  $2,0^\circ \text{min}^{-1}$ , passo de  $0,02^\circ$ , operando a 40 kV e 30 mA.

A análise das amostras das espumas vítreas foi realizada, após o tratamento térmico, passando pelo processo de cominuição e passagem por uma peneira de 200 mesh. A análise do cátodo se deu após secagem em estufa a  $80^\circ \text{C}$  por 24 horas e desaglomeração do pó usando peneira de 200 mesh.

#### 4.3.4 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

Para a análise de Fluorescência de raios X, as amostras foram desaglomeradas e passadas por peneira de 200 mesh, posteriormente foram prensadas uniaxialmente em molde metálico. Para as amostras que não mantiveram sua estabilidade ao manuseio foram preparadas pastilhas utilizando 20% de ácido bórico, como ligante, e prensadas uniaxialmente a 36 MPa. A análise dos elementos químicos e as quantidades presentes nos materiais percursoros, tais como, das amostras de espumas de vidro, foram determinadas por um espectrômetro de fluorescência de raios X, Rigaku Primus II, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As análises foram realizadas em modo de varredura rápido (EZ ANALYZE) do boro ao urânio.

#### 4.3.5 Microscopia Eletrônica

As propriedades morfológicas foram avaliadas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica por Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) utilizando o equipamento TESCAN, Mira 3 LM, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários – UEPG. As

amostras foram lixadas previamente, cortadas e deixadas em banho de ultrassom durante 30 minutos para remoção de pó residual, posteriormente metalizadas com uma camada de ouro.

A caracterização da superfície foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico. Foram realizadas análises pontuais e mapas de composição.

#### 4.3.6 Resistência à Flexão

A resistência à flexão foi realizada nas amostras pelo método de 3 pontos utilizando o equipamento Máquina Universal de Ensaio Mecânicos, Shimadzu AG-I fabricada com capacidade máxima de 300kN, alocada no Laboratório de Materiais da UEPG. Para o tratamento e interpretação dos dados obtidos durante o teste foi utilizado o software TRAPEZIUM 2, versão 2.0, distribuído também pela empresa Shimadzu Corporation., utilizando a velocidade de 1 mm m<sup>-1</sup>, seguindo a norma ASTM C-203, 2005 (ASTM, 2005).

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Para avaliação do *band gap* das amostras realizou-se o ensaio de reflectância difusa. Os resultados foram obtidos utilizando-se um equipamento Varian Cary 50 UV-Vis, com acessório Barrelinho DRACA-30I. A análise de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foi efetuada no intervalo de 200 nm- 800 nm.

Para quantificação do *band gap* foi utilizado o método de Kubelka-Munk utilizando a Equação 4:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (4)$$

Em que  $R_{\infty}$  é a reflectância difusa e  $F(R_{\infty})$  é a função chamada Kubelka-Munk. A relação de Tauc para o *band gap* do material é dada pela Equação 5

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Em que  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear,  $\nu$  é a frequência da luz e  $A$  é a constante de proporcionalidade. Para materiais com *band gap* direto, utiliza-se  $n = 1/2$ , de acordo com a Equação 6:

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = A(hv - E_g) \quad (6)$$

Plotando então  $(ahv)^2$  por  $hv(EV)$  foi obtido o valor de *band gap* do material por meio do registro do valor de energia em que a reta intercepta o eixo das abcissas (ABDULLAHI; GÜNER; MUSA, 2016).

#### 4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas as mesmas espumas utilizadas para os ensaios de degradação, em 80 mL de uma solução de 10 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno (97%, Dinamica) sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com pH ajustado para 3 (acrescentando solução de 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sem alteração (pH 6,8) e em pH 10 (ajustado com uma solução 0,33 mol L<sup>-1</sup> de NaOH).

As soluções foram mantidas em abrigo da luz, sendo retiradas alíquotas de 4 mL em tempos de 30 min, 60 min, 90 min e 120 min e analisadas imediatamente por espectrofotometria de UV-Vis. Para verificar a linearidade e obter a equação da reta para este corante foi obtida a curva analítica do azul de metileno nas concentrações de 1g L<sup>-1</sup> a 8 g L<sup>-1</sup>.

#### 4.6 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Uma solução de 10 mg L<sup>-1</sup> de azul de metileno foi preparada para os ensaios de degradação. As amostras utilizadas tinham dimensões de 30 x 19 x 8 mm, que corresponde à 5,7% em volume de corante utilizado. Os ensaios foram realizados utilizando lâmpadas de LED com emissão na região ultra-violeta / visível, com maior emissão na faixa de comprimento de onda entre 450-460 nm, na potência de 15W na presença do catalisador (espuma de vidro) à uma distância de 10 cm, 80 mL da solução de azul de metileno, solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Química Moderna, 30%) e o pH ajustado para 3 por meio de uma solução 5% (m/m) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (REATEC, 98%).

Figura 14 - Reator utilizado para a fotodegradação.



Fonte: O autor.

As fotodegradações foram realizadas utilizando um reator construído pelo Grupo e Pesquisa em Materiais funcionais e estruturais da UEPG (figura 14). O reator apresenta no seu interior agitador magnético, suporte para lâmpada e entrada para refrigeração por meio de uma ventoinha. A temperatura da solução foi medida com um termômetro, antes dos ensaios fotocatalíticos e durante cada uma das coletas de alíquotas, com a finalidade de averiguar a estabilidade da temperatura do sistema.

Alíquotas de 3mL da solução foram coletadas a cada 60 minutos durante 3 horas e imediatamente analisadas por espectroscopia de UV-Vis, marca Varian e modelo Cary 50, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento foi ajustado em modo absorvância com varredura na região de 200 nm a 800 nm, utilizando cubetas de quartzo e água como branco para a *baseline* da análise.

Para avaliar a capacidade do catalisador de degradação foram coletados dados de absorvância o comprimento de onda de 664 nm da solução de azul de metileno, que foi usado como referência, e das alíquotas, sendo calculado a porcentagem de degradação por meio da Equação 7:



$$\%Deg = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \quad (7)$$

Em que  $Abs_0$  representa a absorvância da solução inicial e  $Abs$  a absorvância das alíquotas coletadas.

#### 4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL *DOE*

Foi elaborado planejamento experimental para avaliar os efeitos de três variáveis no processo de fotocatalise. De acordo com estudos anteriores determinou-se que as variáveis a serem avaliadas seriam: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e potência da lâmpada utilizada.

Para a execução do planejamento experimental foi utilizado o mesmo reator citado anteriormente, com lâmpadas de 15, 20 e 30W da marca EMPALUX, que tem por característica o tipo de LED.

O planejamento escolhido foi do tipo  $3^{3-1}$  com um ponto central totalizando 10 experimentos. A ordem foi aleatória e pode ser observada na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros experimentais para planejamento experimental.

<b>Exp.</b>	<b>pH</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(<math>\mu</math>L)</b>	<b>W</b>
<b>5</b>	7	5	20
<b>9</b>	10	10	30
<b>4</b>	7	10	15
<b>7</b>	10	5	15
<b>1</b>	3	0	15
<b>3</b>	3	5	30
<b>6</b>	7	0	30
<b>10</b>	7	5	20
<b>8</b>	10	0	20
<b>2</b>	3	10	20

Fonte: O autor.

Os dados foram tratados utilizando software de análise estatística STATISTICA avaliando os principais aspectos de interações, gráfico de Pareto e gráficos das superfícies entre as variáveis.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

#### 5.1.1 Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

Para avaliar os materiais precursores realizou-se a espectroscopia por fluorescência de raios X (WDS). A partir dos resultados foi possível determinar os compostos presentes nos materiais. A Tabela 8 apresenta a análise do calcário dolomítico.

Tabela 8 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra comercial de calcário dolomítico.

Óxido	Massa (%)
CO <sub>2</sub>	46,5 ± 1,17
CaO	27,3 ± 0,03
MgO	18,8 ± 0,07
SiO <sub>2</sub>	7,07 ± 0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14 ± 0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14 ± 0,01
K <sub>2</sub> O	0,04 ± 0,008
ZnO	0,01 ± 0,005
SrO	0,01 ± 0,003
TOTAL	≈100

Fonte: O autor.

Após análises dos resultados, Tabela 8, verificou-se que o calcário dolomítico possui 80,8% de sua massa constituída de dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), principal composto do calcário dolomítico e resíduos de CaO e CaCO<sub>3</sub>, além de outros óxidos em menor quantidades, como óxido de ferro e zinco.

Na Tabela 9 é apresentado o resultado de percentagem em óxidos obtida por WDS para o vidro plano utilizado no trabalho.

Tabela 9 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra de vidro plano.

<b>Óxido</b>	<b>Massa (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	67,60 ± 0,09
Na <sub>2</sub> O	14,00 ± 0,08
CaO	10,50 ± 0,03
CO <sub>2</sub>	3,48 ± 1,33
MgO	2,30 ± 0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,06 ± 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44 ± 0,01
K <sub>2</sub> O	0,30 ± 0,01
SO <sub>3</sub>	0,22 ± 0,01
Outros óxidos	0,07
<b>TOTAL</b>	<b>≈100</b>

Fonte: O autor.

Quanto as pilhas alcalinas utilizadas, também foi realizada a espectroscopia de fluorescência de raios X para o material obtido do cátodo e do ânodo dessas pilhas. Os resultados dessa análise são apresentados na Tabela 10 e Tabela 11.

É importante levar em consideração que o vidro utilizado é oriundo de resíduos de vidrarias da região, reforçando o caráter ambiental deste trabalho na reciclagem deste material, por este motivo a composição do vidro utilizado apresenta uma variação na composição dos elementos, mas foi constatado que essa variação é mínima e não interfere na obtenção das espumas vítreas.

Tabela 10 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra do ânodo de pilhas alcalinas exauridas.

<b>Óxido</b>	<b>Massa (%)</b>
<b>C</b>	2,45 ± 0,23
<b>O</b>	27,50 ± 0,91
<b>S</b>	0,013 ± 0,003
<b>K</b>	7,79 ± 0,03
<b>Mn</b>	0,28 ± 0,01
<b>Fe</b>	0,02 ± 0,01
<b>Zn</b>	61,9 ± 0,02
<b>TOTAL</b>	<b>≈100</b>

Fonte: O autor

Tabela 11 - Resultado da análise elementar por EDS para a amostra do cátodo de pilhas alcalinas exauridas.

<b>Óxido</b>	<b>Massa (%)</b>
<b>C</b>	21,40 ± 0,22
<b>O</b>	39,40 ± 0,91
<b>Na</b>	0,45 ± 0,08
<b>Si</b>	0,025 ± 0,004
<b>K</b>	3,50 ± 0,01
<b>Mn</b>	34,40 ± 0,03
<b>Zn</b>	0,59 ± 0,01
<b>TOTAL</b>	≈100

Fonte: O autor.

Em relação a composição dos componentes da pilha alcalina, os resultados condizem com o esperado, com o ânodo contendo majoritariamente zinco em sua composição com presença de potássio, proveniente do KOH utilizado como eletrólito em pilhas alcalinas, contendo, entretanto, traços de outros elementos como C, S, Fe e Mn, provavelmente devido à difusão desses elementos durante a utilização da pilha e à contaminação durante a sua abertura para separação do ânodo e cátodo.

Quanto à análise de fluorescência do material obtido do cátodo, também foram encontrados altas quantidades de carbono, na forma de grafite, que atua como material condutor e oxigênio e manganês. Tal como no ânodo, há a presença de outros elementos (Zn, Si, Na) que, provavelmente, são devidos a contaminações durante a abertura das pilhas.

## 5.2 OBTENÇÃO DAS ESPUMAS VÍTREAS

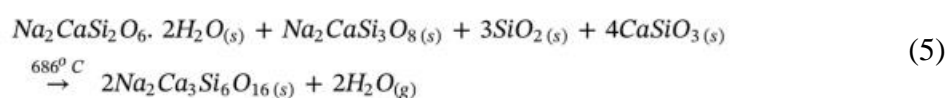
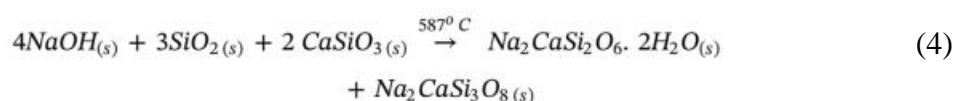
Foi realizada a caracterização das amostras de espumas vítreas FGpuro, FGPa e FGSt. A FGpuro foi utilizada como referência, para verificar a porcentagem de expansão sem adição dos compostos obtidos a partir das pilhas alcalinas, e a FGPa para avaliar a influência do óxido de zinco na espuma vítrea.

A primeira análise realizada foi em relação ao aspecto visual. O aspecto visual da amostra FGpuro apresentou-se irregular após o lixamento de sua superfície, com poros de dimensões acima de 5 mm e distribuídos de maneira heterogênea por toda sua extensão.

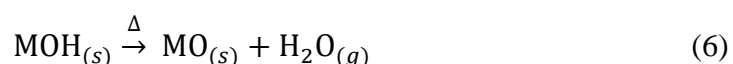
As amostras FGPa e suas variações mostraram-se muito semelhantes ao FGpuro, entretanto, com a adição de maiores concentrações de ZnO comercial houve uma redução na expansão, que será discutido em tópicos seguintes.

As amostras FGSt5 e FGSt15 demonstraram um aspecto heterogêneo em relação a distribuição e tamanho de poros, entretanto, menor que as amostras de FGpuro e FGPa. Esta diminuição de tamanho de poros era esperada, uma vez que nenhum outro componente espumante foi adicionado em sua composição. Sua expansão, provavelmente, deve-se à decomposição dos hidróxidos de zinco e potássio ( $Zn(OH)_2$  e  $KOH$ ) que estão em pequenas quantidade, liberando vapor de água ao invés de dióxido de carbono (MATSUBARA; NERI; MAURÍCIO, 2007).

O mecanismo de espumação de hidróxidos ainda não é totalmente esclarecido, entretanto, estudos de Couto *et al.* (2019) propõem reações e formação de novas fases durante o tratamento térmico do vidro, como mostrado nas reações (4) e (5).



O composto utilizado nos estudos de Couto *et al.* é NaOH, entretanto, assume-se que há um comportamento semelhante com outros hidróxidos. Uma vez que o mecanismo de espumação não está totalmente esclarecido, a reação é simplificada na reação (6) não balanceada:

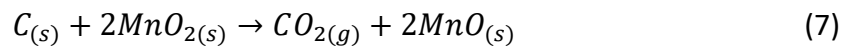


Sendo  $M$  na reação um metal. A água em forma de vapor então atua como agente espumante neste caso.

A fim de melhorar a homogeneidade da estrutura das espumas vítreas realizou-se o procedimento citado na metodologia do trabalho para as amostras FGHm. Obteve-se um resultado satisfatório, com poros aparentemente homogêneos em sua distribuição e tamanho, evidenciando que o processo de homogeneização é uma das etapas importantes no processo de obtenção das espumas vítreas. Entretanto, houve perda na expansão e aumento em sua densidade.

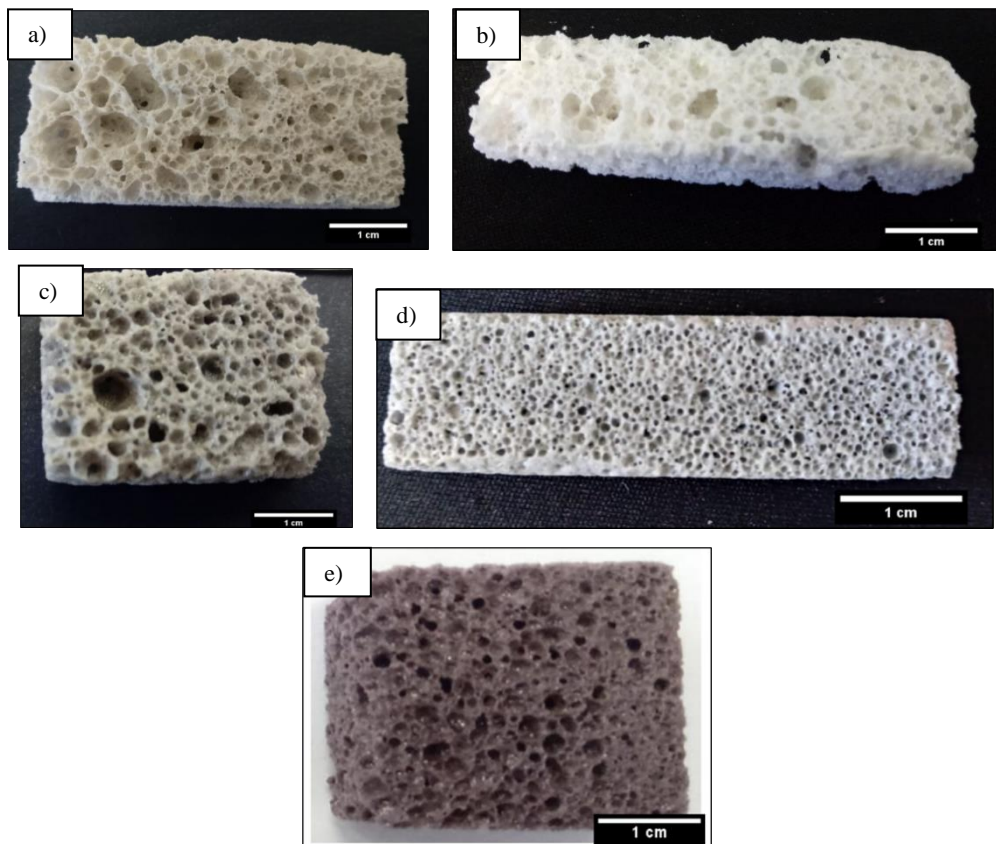
Posteriormente, foi adicionado o material obtido do cátodo das pilhas alcalinas, em diferentes percentagens, rico em carbono e  $MnO_2$ . As amostras foram denominadas An10, An8, An5, An2 e An0. Foram utilizadas essas percentagens com o objetivo de melhorar as capacidades de espumação e fotodegradação da espuma de vidro pela formação de fases que facilitem o processo de excitação de elétrons para a banda de condução, e promovam a formação de radicais livres, consequentemente, obtendo melhoria na capacidade de degradação.

O processo de espumação dessas espumas vítreas é uma combinação do hidróxido presente no ânodo com os outros componentes do cátodo. König; Petersen; Yue (2015) relatam em seu trabalho a utilização de  $MnO_2$  associado a grafite como agentes espumantes em espumas de vidro, em que há liberação de  $CO_{2(g)}$  durante o processo de tratamento térmico, segundo a equação



Na Figura 15 são apresentadas fotografias das espumas de vidro obtidas durante o processo.

Figura 15 - Fotografias das espumas vítreas das amostras a) FGPuro; b) FGPa10; c)FGSt10; d) FGHm10; e e) An5.



Fonte: O autor.

É possível observar as diferentes colorações das amostras, conforme se altera sua composição (adição de ZnO comercial, ânodo e cátodo das pilhas alcalinas esgotadas), além do tamanho e distribuição de poros (que será discutido em maiores detalhes no tópico de microscopia eletrônica de varredura).

### 5.3 EXPANSÃO VOLUMÉTRICA

A expansão volumétrica é o processo de formação dos poros que determinará muitas das propriedades das espumas vítreas. No processamento utilizado neste trabalho verificou-se que, após o tratamento térmico das amostras, ocorreu um considerável aumento de volume (expansão volumétrica), indicativo da eficácia tanto do agente espumante como das condições de processamento, como temperatura e tempo de forno. Na Tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para as amostras.

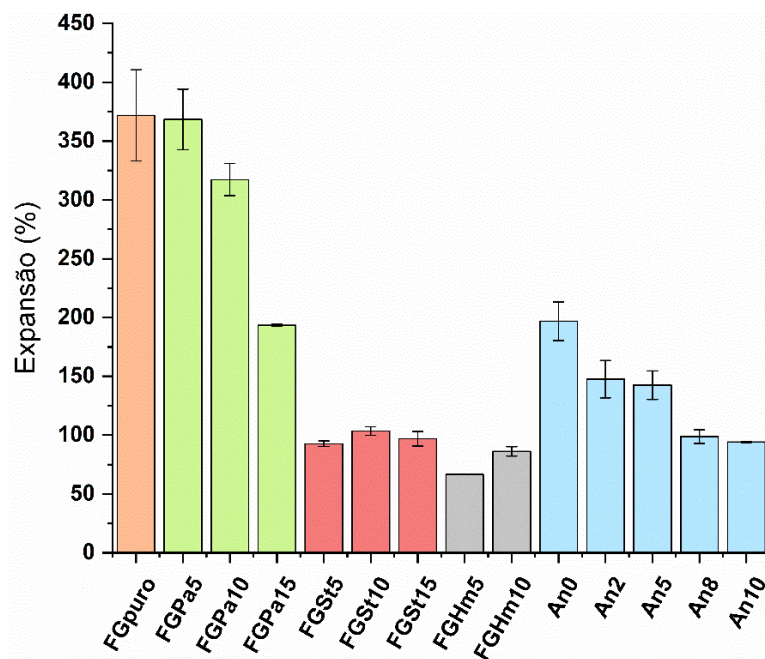
Tabela 12 - Expansão volumétrica das amostras após tratamento térmico de 760°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> durante 60 minutos.

<b>Amostra</b>	<b>Expansão (%)</b>
<b>FGpuro</b>	371,8 ± 38,8
<b>FGPa5</b>	368,4 ± 25,7
<b>FGPa10</b>	317,2 ± 13,7
<b>FGPa15</b>	193,4 ± 1,0
<b>FGSt5</b>	92,7 ± 2,4
<b>FGSt10</b>	103,5 ± 3,7
<b>FGSt15</b>	97,0 ± 6,1
<b>FGHm5</b>	66,5 ± 0,1
<b>FGHm10</b>	86,2 ± 4,0
<b>An10</b>	94,2 ± 0,4
<b>An8</b>	98,8 ± 5,8
<b>An5</b>	142,5 ± 12,2
<b>An2</b>	147,6 ± 15,9
<b>An0</b>	197,0 ± 16,4

Fonte: O autor.

Para melhor visualização, os dados da tabela acima são exibidos em forma de um gráfico de colunas na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de expansão volumétrica das amostras obtidas à 760°C, a uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup> durante 60 minutos.



Fonte: O Autor.

Pela análise da Tabela 12 e Figura 16 é possível destacar que as amostras FGpuro, FGPa5 e FGPa10 apresentaram as maiores taxas de expansão volumétrica, com valores característicos do agente espumante, de acordo com os resultados obtidos por Domingues (2016), com expansão das espumas vítreas obtidas variando de 280% a 360%, após o tratamento térmico utilizando CaCO<sub>3</sub> como agente espumante. Entretanto, estas amostras também apresentaram os maiores desvios, provavelmente, devido a alta taxa de espumação/expansão levando à formação de poros heterogêneos, com diâmetros muito superiores à média.

A amostra FGPa15, que contém agente espumante comercial em sua estrutura, a expansão volumétrica igual a 193%, valor muito inferior ao obtido para a amostra FGPa10, com 317%. Esse decréscimo ocorre devido principalmente à quantidade de ZnO presente na composição, o qual é um modificador intermediário de rede. O zinco pode inserir-se na rede do vidro substituindo o Si na estrutura, e também diminuir a temperatura de transição vítrea (DARWISH; SALMAN, 2010; ZAID *et al.*, 2015), dessa maneira, dificultando o processo de formação de poros e, conseqüentemente, a taxa de expansão volumétrica quando comparadas com outras amostras obtidas na mesma temperatura de tratamento térmico.

Os grupos seguintes de amostras (FGSt e FGHm) apresentam taxa de espumação relativamente baixa, em torno de 100%, quando comparado com as espumas vítreas contendo a adição de agente espumantes como carbetos e carbonatos. O principal agente espumante,



como citado anteriormente, é a presença dos hidróxidos no ânodo da pilha, os quais estão em baixas concentrações. Os desvios destas amostras foram menores do que os anteriores, pois com a menor espumação os poros se apresentaram de maneira mais homogênea, tanto em forma, como em distribuição de tamanho médio. A vantagem deste resultado é a reprodutibilidade do processo, um fator importante quando se considera aplicações industriais.

O último grupo (An) apresentou um aumento da expansão volumétrica, exceto a amostra An10, à qual não houve adição do cátodo que contém carbono e  $MnO_2$  em sua composição, que são agentes espumantes eficientes, devido à redução do  $MnO_2$  na presença de carbono (KÖNIG; PETERSEN; YUE, 2015). A expansão destas amostras apresentou valores na faixa de 150%, com um desvio maior em relação que continham somente ânodo, semelhante ao comportamento das amostras que continham agentes espumantes comumente utilizados, evidenciando a viabilidade de obtenção de espumas vítreas com expansão acima de 150% em volume utilizando somente componentes recicláveis.

#### 5.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS ESPUMAS VÍTREAS

Algumas propriedades físicas das espumas vítreas foram avaliadas utilizando o método de Arquimedes. Os principais resultados dessa caracterização são a densidade relativa das amostras, a absorção de água e a porosidade aparente, que são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos por meio do método de Arquimedes ( $n = 3$ ).

<b>Amostras</b>	<b>Porosidade Aparente (%)</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Densidade Aparente (<math>g\ cm^{-3}</math>)</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>FGpuro</b>	79,1	1,8	212,1	16,5	0,37	0,02
<b>FGPa05</b>	83,2	1,0	290,2	24,1	0,29	0,02
<b>FGPa10</b>	79,7	3,5	204,7	52,8	0,40	0,08
<b>FGPa15</b>	79,7	1,7	219,9	30,7	0,37	0,04
<b>FGSt05</b>	34,4	3,1	41,0	4,4	0,84	0,01
<b>FGSt10</b>	55,1	2,3	69,7	4,5	0,79	0,02
<b>FGSt15</b>	60,2	1,0	74,8	2,3	0,81	0,02
<b>FGHm05</b>	16,3	1,0	17,3	1,4	0,94	0,02
<b>FGHm10</b>	17,6	1,3	19,3	1,4	0,91	0,00
<b>An0</b>	64,4	5,4	161,4	19,6	0,40	0,02
<b>An2</b>	57,5	2,5	133,5	2,2	0,43	0,01
<b>An5</b>	55,8	4,7	115,7	17,2	0,45	0,03
<b>An8</b>	58,9	4,4	132,5	17,2	0,45	0,03
<b>An10</b>	55,1	2,3	69,7	4,5	0,79	0,02

Fonte: O autor.

Os valores de densidade variaram de  $0,29 \text{ g cm}^{-3}$  a  $0,94 \text{ g cm}^{-3}$ , o que está de acordo com a literatura para as espumas de vidro (GUIMARÃES, 2013). As menores densidades foram obtidas com as amostras que continham em sua composição o agente espumante de calcário dolomítico (FGpuro e FGPa), não sendo superior a  $0,40 \text{ g cm}^{-1}$ . Os maiores valores de densidade foram determinados para as amostras FGSt e FGHm, justamente aquelas que apresentaram as menores taxas de expansão volumétrica. As amostras An0, An2, An5 e An8 apresentaram valores de densidade aparente próximo a  $0,45 \text{ g cm}^{-1}$ , o que condiz com o esperado comparando sua expansão volumétrica e com os mecanismos de expansão citados anteriormente, corroborando mais uma vez para a eficiência da utilização de  $\text{MnO}_2$  associado ao grafite e hidróxidos como agentes espumantes durante o tratamento térmico.

Quanto à porosidade aparente, somente as amostras com calcário dolomítico apresentaram valores próximos ou superiores a 80%. A porosidade aparente é um dos fatores importantes para as propriedades isolantes da espuma vítrea, também para sua utilização como catalisador heterogêneo. Entretanto, esta técnica é limitada aos poros abertos do material, outras análises seriam necessárias para avaliação dos poros totais (poros fechados + poros abertos). Por este motivo, algumas amostras que apresentaram um baixo valor de porosidade aparente podem, na verdade, apresentar poros fechados.

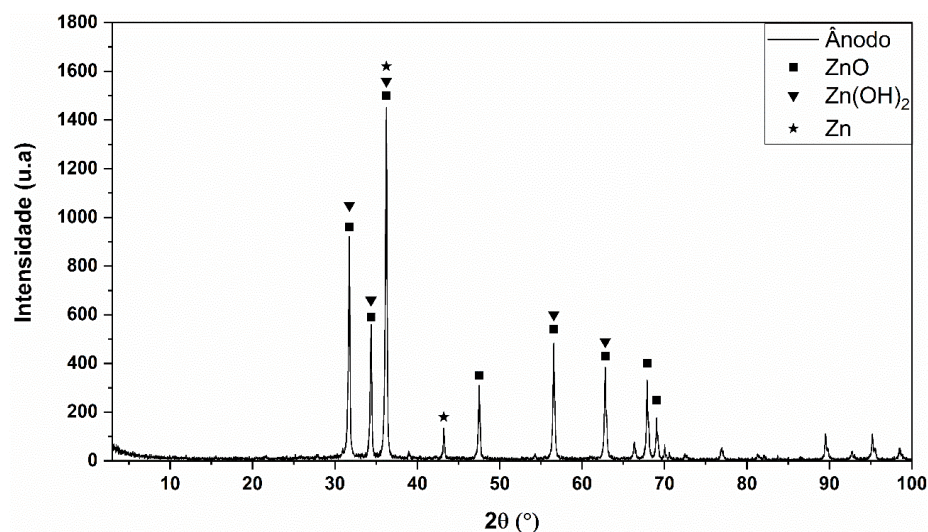
O valor da absorção de água apresenta uma grande variação para cada grupo de amostras, sendo os maiores valores para FGpuro e FGPa, menores para FGSt e FGHm e valores intermediários para An. Para a utilização de espumas vítreas como catalisador heterogêneo é interessante que haja uma maior interação entre superfície-líquido, desse modo os altos valores de absorção de água e de poros abertos são fatores que promovem uma maior interação.

De maneira geral, esta análise permitiu avaliar as principais propriedades das espumas de vidro e direcionar os estudos seguintes. Utilizando estes valores em conjunto com os valores de expansão foi possível montar uma base de amostra/composições para sua utilização como catalisador heterogêneo que tem uma capacidade de absorção (determinada pela absorção de água) e que possa possuir baixa densidade.

## 5.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para caracterizar a matéria-prima utilizada e a incorporação dos óxidos utilizados nas espumas vítrea realizou-se medidas de difratometria de raios X. Na Figura 16 é mostrado o DRX do material referente ao ânodo.

Figura 17 - Difratoograma do ânodo de pilhas alcalinas.

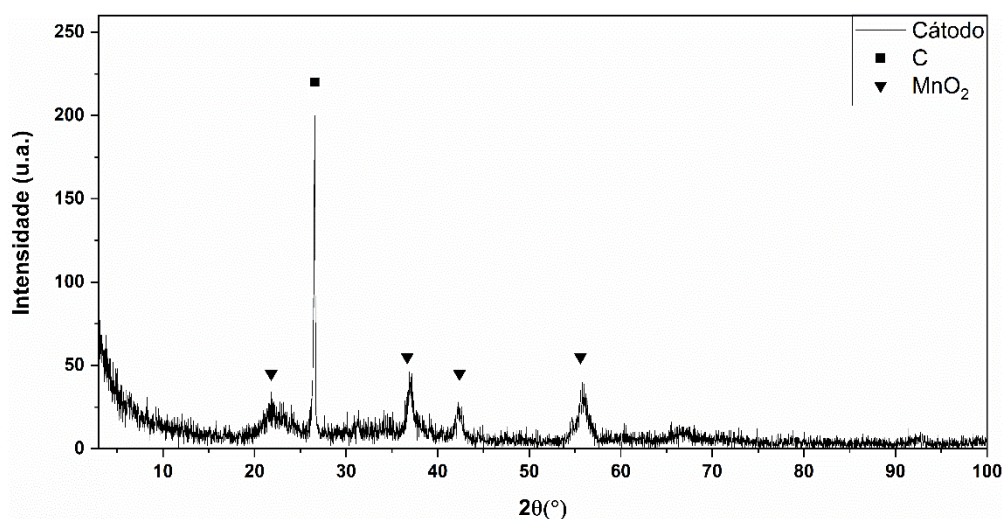


Fonte: O autor.

Como esperado a análise do difratograma mostra que o ânodo possui o Zn em sua forma metálica (ficha PDF nº 87-713), óxido de zinco (ZnO, ficha PDF nº 76-704) e hidróxido de zinco (Zn(OH)<sub>2</sub>, ficha PDF nº 48-1066). Estes últimos têm seus planos cristalinos coincidentes, desse modo, ficam sobrepostos. Não foram observadas fases referentes aos hidróxidos de potássio e sódio (KOH ou NaOH), que deveriam estar presentes na composição do ânodo. Uma das causas pode ser a sua baixa concentração presente na pilha, ou sua incorporação em outras estruturas presentes na mesma.

Na Figura 18 é apresentado o difratograma do cátodo das pilhas alcalinas exauridas.

Figura 18 - Difratoograma do cátodo de pilhas alcalinas.

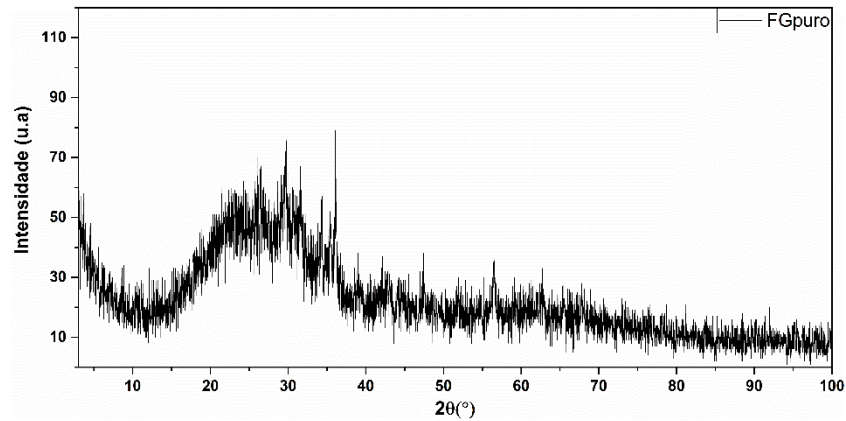


Fonte O autor.

Como esperado, corroborando os resultados de composição do cátodo das pilhas inferidos por meio de fluorescência de raios X, o difratograma apresentou picos referentes às fases de grafite (PDF nº 89-8487) e à dióxido de manganês (PDF nº43-1455), entretanto, tal como no ânodo da pilha, não foi possível observar fases de composições contendo K ou N, pelos mesmos motivos apontados acima. Quanto ao óxido de manganês, trata-se de um óxido isolante, podendo se apresentar em diferentes estruturas cristalina. Neste difratograma (fig. 18) estão apresentados os picos referentes a sua fase ortorrômbica, o que condiz com o esperado, uma vez que a fase  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> utilizada comercialmente em pilhas alcalinas apresenta uma estrutura que é uma mistura de fase rutilo e ramsdelite, também ortorrômbica, apresentando canais unidimensionais adequados para inserção de prótons ou lítio (MATSUBARA; NERI; MAURÍCIO, 2007).

O difratograma apresentado na Figura 19 apresenta um aspecto característico de material amorfo, com uma alta quantidade de ruído e nenhum pico definido. É possível observar uma maior intensidade entre  $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , característico de materiais vítreos. Esse resultado era o esperado e condiz com estudos anteriores encontrados na literatura (GUIMARÃES, 2013), uma vez que o tratamento térmico realizado ocorreu em temperaturas relativamente baixas para esse material (760°C) e com durações de tempo que não proporcionaram condições cinéticas e termodinâmicas para a formação de cristais e sua identificação pela técnica.

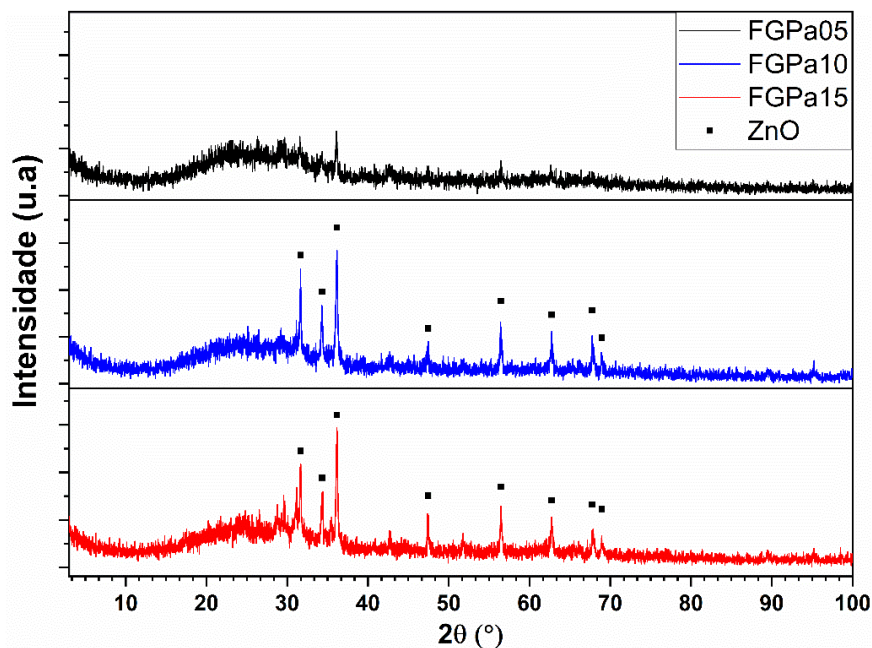
Figura 19 - Difratoograma da amostra FGpuro.



Fonte: O autor.

No difratograma da amostra FGPa5 apresentado na Figura 19 não é possível definir os picos característicos do ZnO devido ao alto ruído da banda amorfa do material vítreo, evidenciando que possivelmente foi incorporado na rede amorfa do vidro. Já em FGPa10 os picos de ZnO (PDF n° 76-704) se definem e podem ser identificados, os quais são intensificados no difratograma da amostra FGPa15. Com o aumento de 10% em massa para 15% em massa de ZnO na espuma de vidro há uma definição maior desses picos, indicando que esse excesso é cada vez menos incorporado na rede do vidro, que também pode ser evidenciado pela diminuição da expansão volumétrica dessa amostra, em que o óxido dificulta o processo de espumação, além de haver menor quantidade de material amorfo para formar a estrutura da espuma vítrea.

Figura 20 - Difratoogramas de espumas de vidro com óxido de zinco.

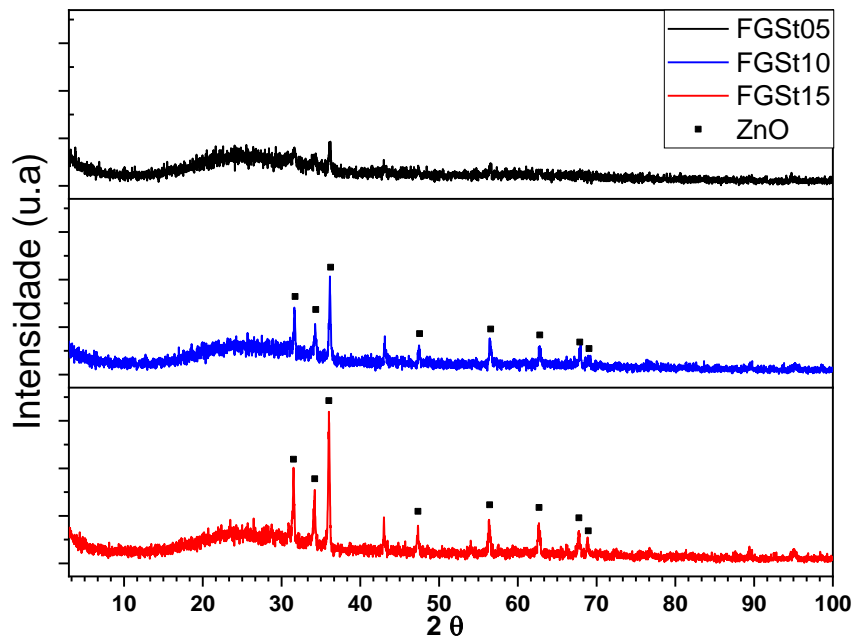


Fonte: O autor.

Rangel *et al.* (2018) estudaram a incorporação de óxido de zinco em espumas de vidro, entretanto o processo se dava em etapas separadas, sendo primeiro obtido a espuma de vidro e posterior incorporação por meio de solução com o óxido e tratamento térmico para sua fixação. A presença desse óxido na estrutura da espuma de vidro é uma vantagem, uma vez que são eliminados processos de decoração e possibilita uma distribuição homogênea em toda superfície.

A Figura 21 apresenta os difratogramas das amostras FGSt. De modo geral, houve um comportamento similar às amostras FGPa, com a FGSt05 com uma característica mais amorfa e sem picos definidos e as amostras com maiores concentrações apresentando então picos característicos. A presença dos picos característicos de ZnO é um indicativo de que o ânodo de pilhas alcalinas é uma fonte rica desse óxido, que pode vir a substituir o material comercial, sendo uma forma de reciclagem de pilhas e baterias e diminuindo os custos com reagentes para obtenção desse material.

Figura 21 - Difratogramas das amostras FGSt.



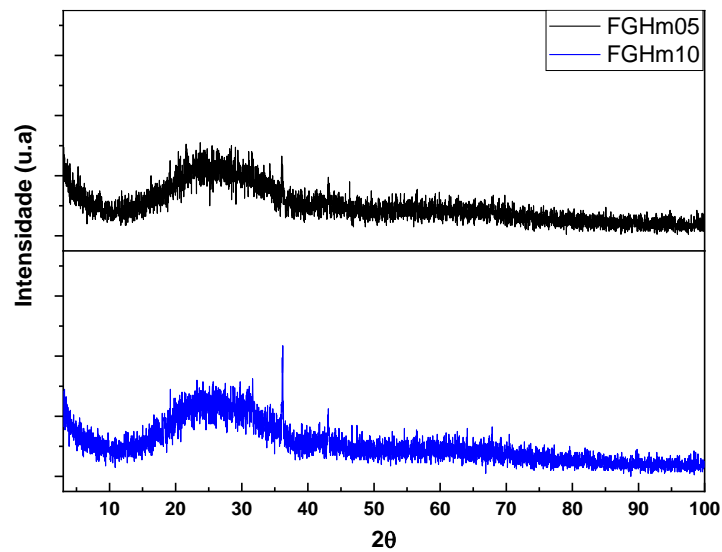
Fonte: O autor.

É possível observar a presença de um pico em  $43^\circ$ , que pode corresponder ao Zn metálico (PDF nº 87-713), porém, devido à coincidência com outros picos e associado ao alto ruído no difratograma, não é possível afirmar com exatidão.

A Figura 22 apresenta os difratogramas das amostras FGHm, entretanto estas apresentaram um caráter predominantemente amorfo, sem a identificação de picos

característicos. Houve uma alteração em sua coloração, mais próximo ao ânodo utilizado para sua obtenção, desse modo, evidenciando a boa homogeneização deste na estrutura da espuma de vidro. As fases não puderam ser identificadas majoritariamente à natureza amorfa da espuma vítrea, que ocasionou uma grande quantidade de ruídos no difratograma. Uma das causas da maior quantidade de fase vítrea é a alteração que o ZnO ocasiona na rede de espuma vítrea, alterando sua transição vítrea e proporcionando maior formação desta fase.

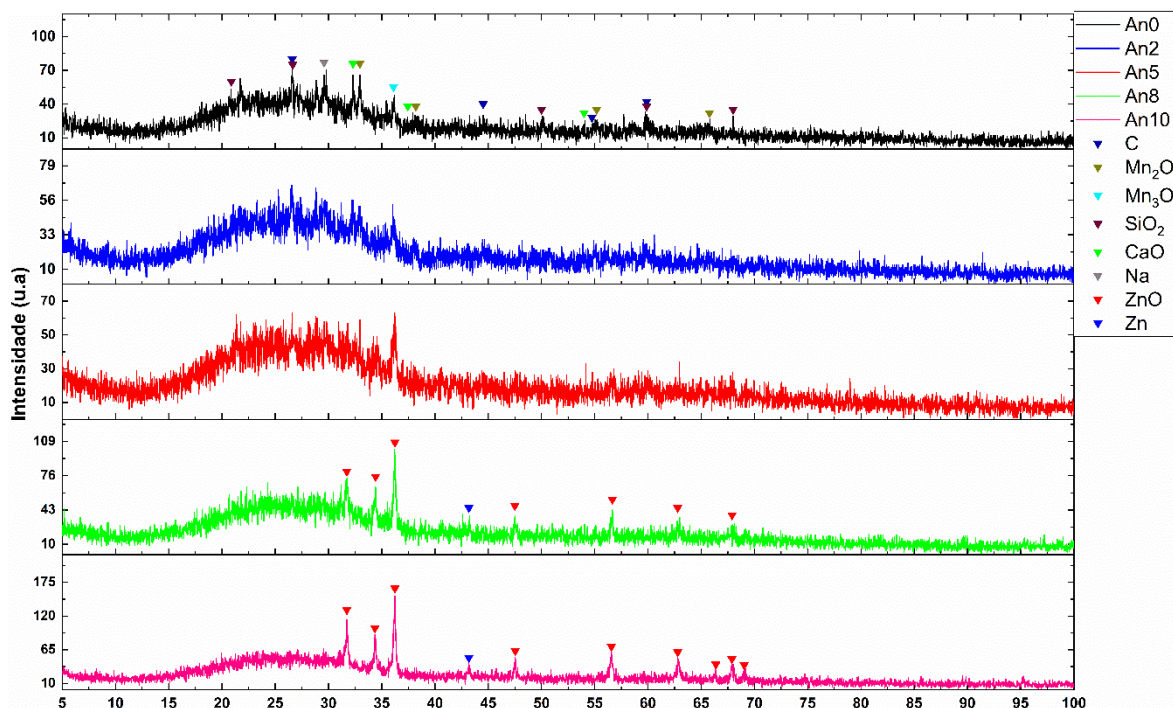
Figura 22 - Difratogramas das amostras FGHm.



Fonte: O autor.

Em seguida, será apresentado os difratogramas das amostras da série An (fig. 23), que contêm em sua composição tanto o cátodo quando o ânodo das pilhas alcalinas exauridas.

Figura 23- Difratomogramas das amostras An.



Fonte: O autor.

Para o grupo de amostras An, os difratogramas apresentam as mesmas características que os demais grupos: um alto ruído e uma região amorfa entre 15° e 40° que dificulta a identificação de fases. Para as amostras An2 e An5 não foi possível identificar os picos referentes às fases esperadas ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ).

A amostra An0 apresentou um perfil de DRX composto por picos de baixa intensidade e alto ruído. Entre as fases observadas com maior incidência estão carbono (Grafite, PDF 89-8487), óxido de manganês (III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , PDF 76-150) e óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ , PDF 89-1961), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ , PDF 75-264) além da possibilidade das fases de sódio metálico (Na, PDF 1-850) e óxido de manganês (II, III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , PDF 76-150).

No caso das amostras An8 e An10, observou-se a presença de zinco, na forma metálica (Zn, PDF 87-713) e na forma de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ , ficha PDF 76-704). Como esperado, quanto maior a quantidade de ânodo adicionado à amostra, maior a definição de pico das fases contendo zinco. As fases observadas na amostra An0 não foram identificadas nas amostras contendo adição de anodo. Uma justificativa se deve à cristalinidade das fases contendo Zn que apresentaram maiores intensidades que as destacaram do ruído de fundo, enquanto as demais fases, observadas em An0, não se destacaram para serem identificadas.

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que o óxido de manganês e o grafite contidos no cátodo das pilhas alcalinas atuam como agente oxidante e agente espumante,



respectivamente. Em ambos os casos, a formação de gases pode ocorrer, seja pela redução de  $\text{MnO}_2$  em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  levando à formação de gás  $\text{O}_2$  (Petersen et al., 2015), seja pela combinação do carbono do grafite com os constituintes do vidro, levando à formação de  $\text{CO}$  e/ou  $\text{CO}_2$ .

O Zn presente no ânodo atua como agente estabilizador de poros, pois à medida que sua concentração aumenta, o tamanho do poro e a porosidade aberta diminuem e a densidade aparente aumenta. Isso porque inicialmente, a expansão dos poros ocorre devido à pressão excessiva produzida pelo agente oxidante com o aumento da temperatura e redução da espessura das paredes dos poros. Como resultado das paredes finas dos poros e da pressão excessiva da célula com o aumento da temperatura, o gás escapa dos poros e os poros se abrem, produzindo poros grandes e heterogêneos. Portanto, o Zn, provavelmente, está agindo para reduzir essa pressão, reduzindo o tamanho e aumentando a homogeneidade dos poros, impedindo que eles se abram e se conectem.

Tabela 14 - Tabelas de análise elementar por EDS das amostras An10, An5 e An0.

Amostra An0		Amostra An5		Amostra An10	
Óxido	Massa (%)	Óxido	Massa (%)	Óxido	Massa (%)
$\text{CO}_2$	6,1	$\text{CO}_2$	8,4	$\text{CO}_2$	6,5
$\text{Na}_2\text{O}$	12,7	$\text{Na}_2\text{O}$	12,5	$\text{Na}_2\text{O}$	12,5
$\text{MgO}$	2,0	$\text{MgO}$	1,9	$\text{MgO}$	2,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6
$\text{SiO}_2$	60,2	$\text{SiO}_2$	58,3	$\text{SiO}_2$	57,5
$\text{K}_2\text{O}$	0,6	$\text{K}_2\text{O}$	0,8	$\text{K}_2\text{O}$	1,2
$\text{CaO}$	9,8	$\text{CaO}$	9,6	$\text{CaO}$	10,0
$\text{MnO}$	6,7	$\text{MnO}$	3,4	$\text{ZnO}$	8,0
Outros	1,0	$\text{ZnO}$	3,4	Outros	0,6
TOTAL	≈100	Outros	2,5	TOTAL	≈100
		TOTAL	≈100		

Fonte: O autor.

No caso das amostras An8 e An10, observou-se a presença de zinco, na forma metálica (Zn, PDF 87-713) e na forma de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ , ficha PDF 76- 704). Como esperado, quanto maior a quantidade de ânodo adicionado à amostra, maior a definição de pico das fases contendo zinco. As fases observadas na amostra An0 não foram identificadas nas amostras contendo adição de anodo. Uma justificativa se deve à cristalinidade das fases contendo Zn que apresentaram maiores intensidades que as destacaram do ruído de fundo, enquanto as demais fases, observadas em An0, não se destacaram para serem identificadas.

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que o óxido de manganês e o grafite contidos no cátodo das pilhas alcalinas atuam como agente oxidante e agente espumante, respectivamente. Em ambos os casos, a formação de gases pode ocorrer, seja pela redução de  $MnO_2$  em  $Mn_2O_3$  levando à formação de gás  $O_2$  (Petersen et al., 2015), seja pela combinação do carbono do grafite com os constituintes do vidro, levando à formação de  $CO$  e/ou  $CO_2$ .

O  $Zn$  presente no ânodo atua como agente estabilizador de poros, pois à medida que sua concentração aumenta, o tamanho do poro e a porosidade aberta diminuem e a densidade aparente aumenta. Isso porque inicialmente, a expansão dos poros ocorre devido à pressão excessiva produzida pelo agente oxidante com o aumento da temperatura e redução da espessura das paredes dos poros. Como resultado das paredes finas dos poros e da pressão excessiva da célula com o aumento da temperatura, o gás escapa dos poros e os poros se abrem, produzindo poros grandes e heterogêneos. Portanto, o  $Zn$ , provavelmente, está agindo para reduzir essa pressão, reduzindo o tamanho e aumentando a homogeneidade dos poros, impedindo que eles se abram e se conectem.

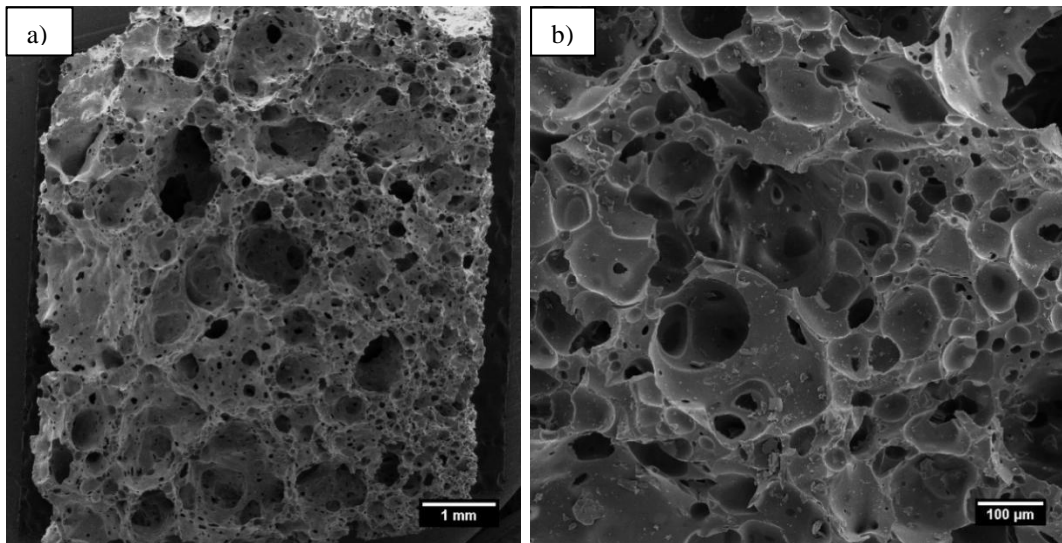
Na Tabela 14 são apresentadas as análises elementares das amostras An0, An5 e An10, na qual é possível observar que os elementos incorporados do ânodo e do cátodo da pilha alcalina estão em concentrações próximas do esperado, além da presença de  $MnO$ , o qual é obtido a partir da redução de  $MnO_2$  na presença de carbono. É possível observar particularmente a amostra An5, cujas porcentagens em massa de  $MnO$  e  $ZnO$  são iguais.

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA POR EMISSÃO DE CAMPO

Para analisar a morfologia das espumas vítreas foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura por emissão de campo. O objetivo desta análise é a caracterização da superfície do material, tal como a distribuição, tamanho e aspecto de seus poros.

A Figura 24 apresenta a micrografia da amostra contendo somente o pó de vidro plano e o calcário dolomítico, na qual é possível observar poros com tamanho e forma irregulares (a), com dimensões do diâmetro variando entre 0,3  $\mu m$  e 1,5  $\mu m$ , entretanto esta medida é somente um indicativo, uma vez que outros métodos, como porosimetria de mercúrio, são mais indicados para este tipo de quantificação. Na Figura 21 b) é possível observar algumas características dos poros, que possuem buracos em seu interior, formando uma estrutura interconectada. Esse resultado corrobora as análises anteriores como a absorção de água para essa amostra.

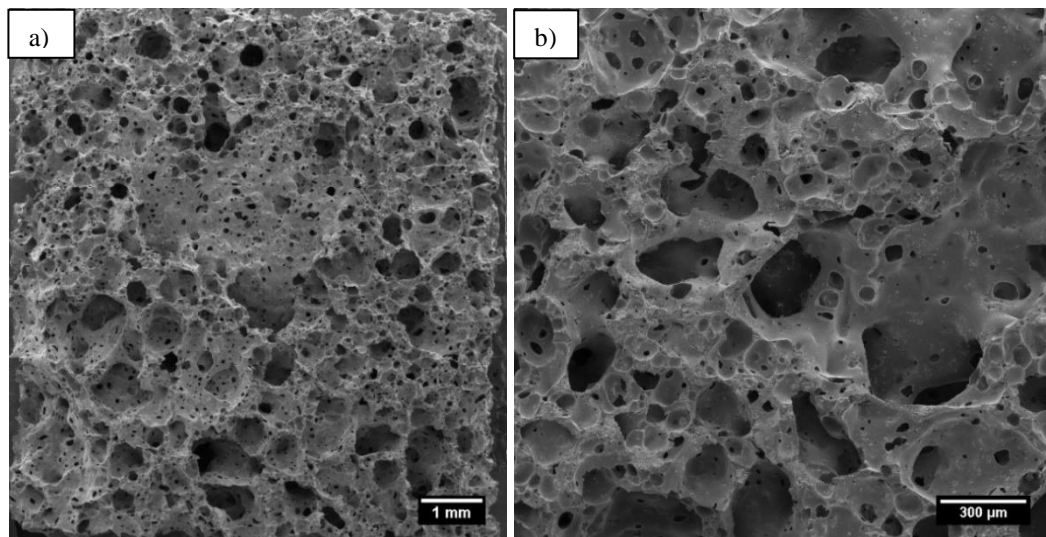
Figura 24 - Micrografia de FGpuro com ampliações de a) 28x e b) 250x.



Fonte: O autor.

A amostra FGPa10 apresentou características similares à FGpuro, que podem ser observadas na Figura 25, com distribuição heterogênea de poros e buracos presentes no interior da mesma. Pela análise das micrografia, Figura 24, é possível afirmar que para concentrações até de 10% (m/m) de óxido de zinco com 5% de agente espumante calcário dolomítico, o ZnO não tem um efeito na microestrutura da espuma vítrea, ou seja, apesar de conter o óxido se mantêm a porosidade e interconectividade dos poros.

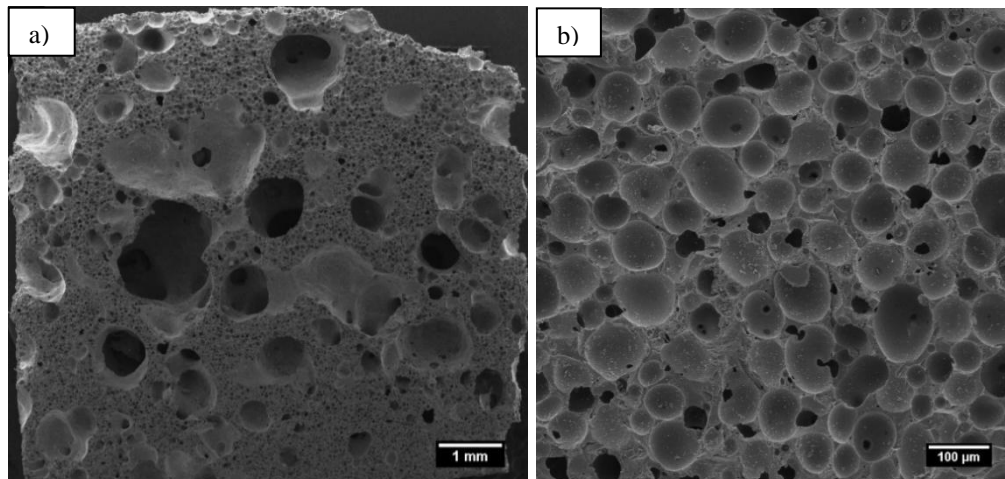
Figura 25 - Micrografia da amostra FGPa10 com ampliação de a) 22x e b) 110x.



Fonte: O autor.

A Figura 26 apresenta a micrografia da amostra FGSt10, que difere das anteriores, apresentando predominantemente duas distribuições de tamanhos, com o diâmetro dos poros maiores variando e 0,5 mm a 2,5 mm e dos poros menores de 70 μm a 120 μm.

Figura 26 - Micrografia da amostra FGSt10 com ampliação de a) 25x e b) 265x

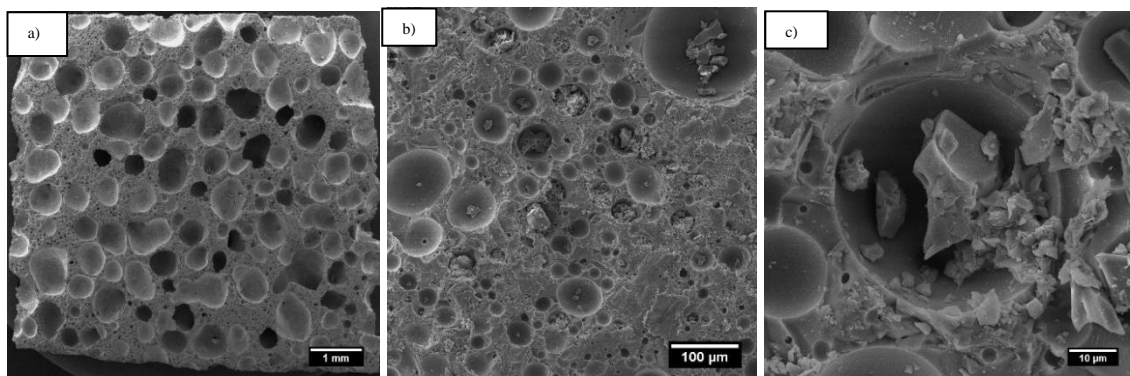


Fonte: O autor.

Os poros maiores apresentam uma variação maior de tamanho e não estão distribuídos de maneira homogênea, diferentemente dos menores, Figura 26. Essa diferença no tamanho dos poros é justificada pela coalescência dos poros menores. Quanto à interconectividade dos poros é possível observar que há alguns buracos no interior dos poros, entretanto, em uma quantidade muito menor do que nas amostras FGpuro e FGPa, apresentando uma maior característica de poros fechados.

A micrografia da amostra FGHm10 (Figura 27) apresenta um aspecto semelhante à FGSt10, com duas distribuições de tamanhos de poros, entretanto, diferentemente da anterior, os poros maiores apresentam uma maior homogeneidade, tanto em distribuição como diâmetro dos poros, que variam entre 0,4 mm e 0,9 mm. Os poros menores apresentam diâmetros variando de 35 μm a 180 μm, com pouco buracos em seu interior como pode ser evidenciado na Figura 27b), caracterizando os poros como fechados.

Figura 27 - Micrografia da amostra FGHm10 com ampliação de a) 26x, b) 372x e c) 4,37kx.

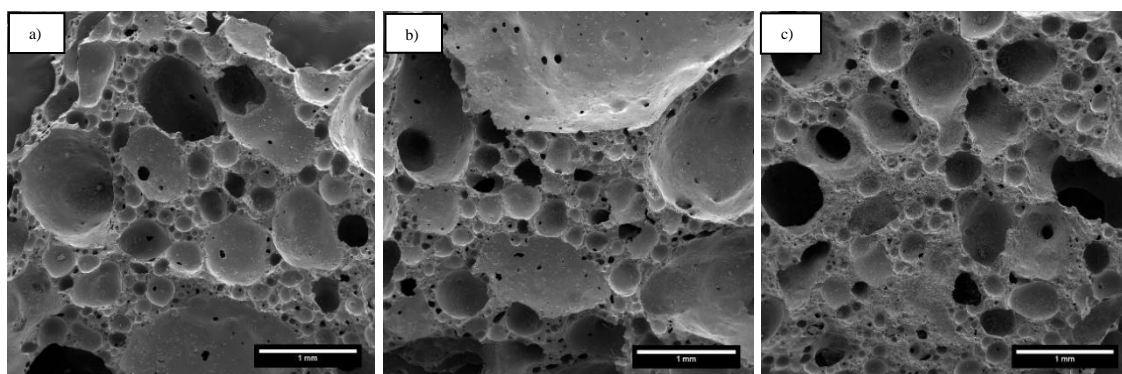


Fonte: O autor.

O interior dos poros apresenta cristais com formatos irregulares (Figura 27 b) e c)) e apesar da morfologia das amostras FGHm se apresentar mais homogênea do que as anteriores, com expansão semelhante à FGSt, esse grupo de amostras não apresenta as características necessárias para a utilização como um catalisador heterogêneo, uma vez que seus poros se encontram fechados, dificultando então a circulação de fluidos pelo seu interior, diminuindo a área de contato e limitando a capacidade catalisadora.

A Figura 28 apresenta as micrografias de algumas amostras contendo uma mistura do cátodo e do ânodo (An). A morfologia dos poros é similar entre as amostras com a Figura 28.a) contendo somente cátodo em sua composição, e b), e c) com aumento na concentração de ânodo, que é rico em Zn. A principal diferença entre estas amostras e as FGSt é o tipo de poros, sendo abertos na primeira, evidenciado pelas partes mais escuras que são buracos dentro dos poros maiores, criando uma estrutura interconectada.

Figura 28 - Micrografia das amostras a) An0, b) An5 e c) An8 com ampliação de 55x.



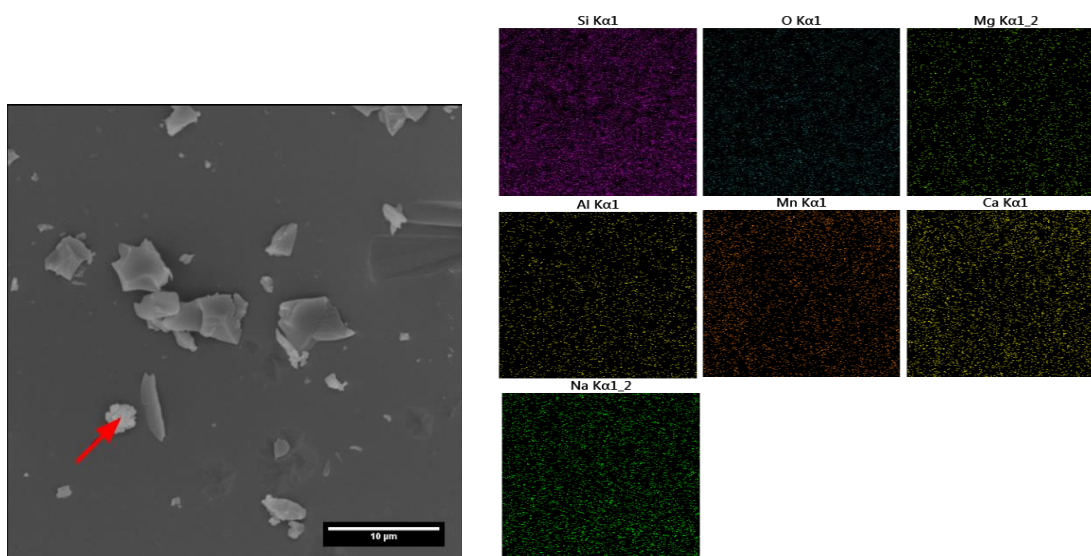
Fonte: O autor.

Como destacado anteriormente, a presença de uma estrutura composta por poros abertos é mais favorável para a utilização de espumas vítreas como fotocatalisador por possibilitarem uma maior interação entre o líquido e a superfície da espuma vítrea. Desse modo, as amostras An se mostram mais promissoras a esta aplicação em relação às anteriores.

### 5.6.1 Análise de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

O objetivo desta análise foi avaliar se houve a precipitação de metais e/ou óxidos, os quais apontariam que os compostos adicionados na espuma de vidro estariam disponíveis para atuar como catalisadores.

Figura 29 - Mapeamento por EDS da amostra An0.



Fonte: O autor.

Foi realizada também a análise pontual no local indicado pela seta vermelha na Figura 29.

A percentagem em massa dos elementos é apresentada na Tabela 15, sendo possível observar os principais elementos constituintes do vidro (Si, O, Na e Ca), como também uma elevada concentração de Mn, que provêm do cátodo da pilha. Esse resultado mostra que, além da superfície como um todo, há a presença desse elemento que pode atuar como catalisador evidenciando o potencial da rota de obtenção dessa espuma vítrea, ao invés de processos posteriores para decoração do mesmo.

Tabela 15 - Análise elementar da amostra An0.

Elemento	Massa (%)
O	37,48
Na	8,91
Si	33,2
Ca	9,42
Mn	10,99

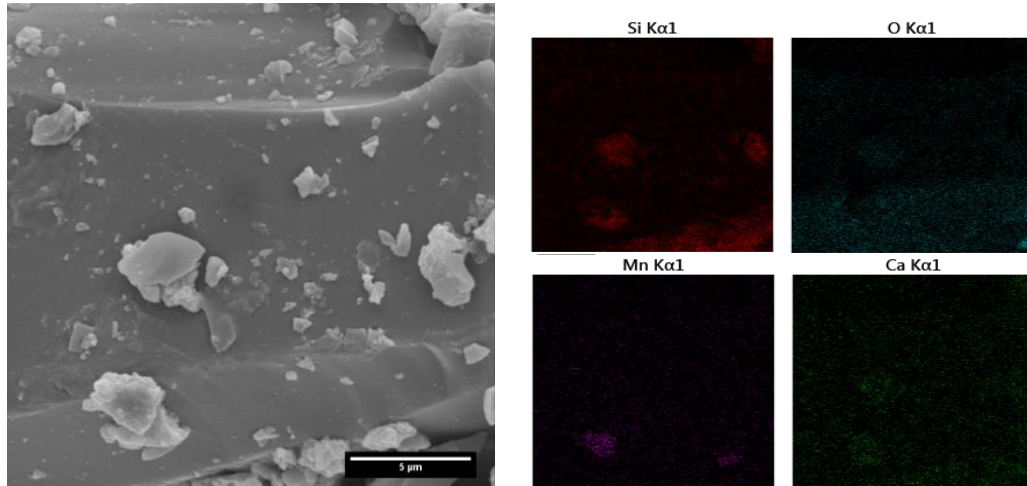
Fonte: O autor.

O mapeamento revelou uma distribuição homogênea dos elementos constituintes do vidro e de manganês, Figura 28. A análise pontual foi realizada em um cristal que se apresentava diferente da superfície do vidro, esperava-se que houvesse uma alta concentração de Mn, entretanto, se observou uma mistura entre os compostos de vidro e Mn. Deve-se considerar que

a análise foi realizada em um material poroso, ou seja, uma superfície altamente irregular, por este motivo a análise fica comprometida, possuindo um caráter qualitativo.

A Figura 30 apresenta o mapeamento para amostra An5. Os elementos presentes na amostra corroboram com os resultados obtidos anteriormente, com elementos constituintes do vidro e a presença de Mn. Não foi evidenciado a presença de zinco, o que é explicado devido ser uma análise pontual e com as limitações citadas.

Figura 30 - Mapeamento por EDS da amostra An5.

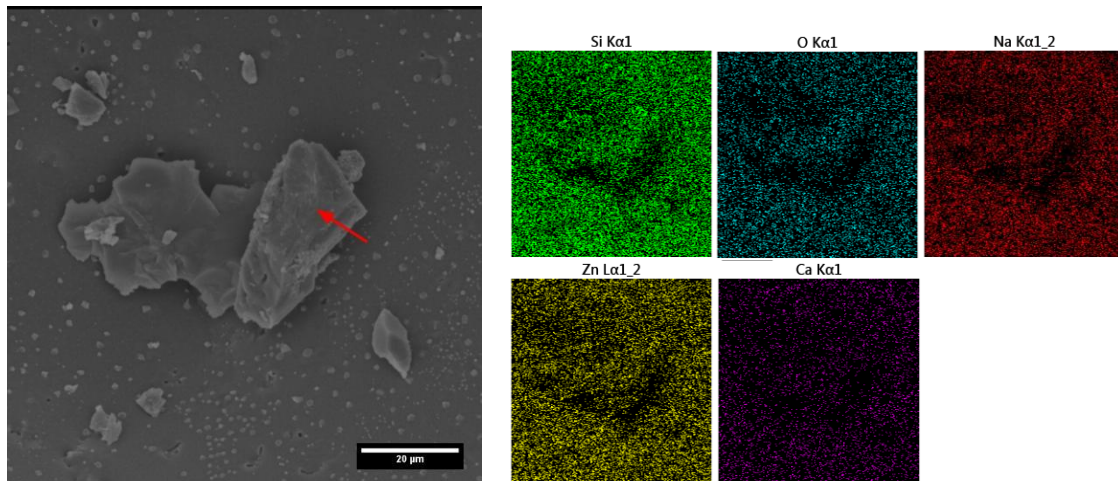


Fonte: O autor.

O mapeamento da amostra An10 mostram uma alta concentração desse elemento (Zn), evidenciando novamente a incorporação desse óxido na estrutura de espuma vítrea.

A Figura 31 apresentou um comportamento esperado, com uma distribuição homogênea dos elementos na superfície da espuma de vidro. Apesar do cristal apresentado na figura acima não ser puramente zinco, como o esperado, os valores apresentados na Tabela 16 da análise pontual mostram uma alta concentração desse elemento (Zn), evidenciando novamente a incorporação desse óxido na estrutura de espuma vítrea.

Figura 31 - Mapeamento por EDS da amostra An10.



Fonte: O autor.

Tabela 16 - Análise elementar da amostra An10.

Elemento	Massa (%)
O	33,86
Na	10,59
Mg	1,24
Al	0,62
Si	25,12
K	6,54
Ca	6,54
Zn	21,61

Fonte O autor.

## 5.7 ENSAIO MECÂNICO

Uma das principais aplicações das espumas de vidro é como um material estrutural para isolamento térmico e/ou acústico, para isso a análise das propriedades mecânicas deste material é necessária, mesmo para aplicações como catalisadores, é interessante que esse material apresente uma certa resistência mecânica. Desse modo, foram realizados ensaios de resistência à flexão nas amostras FGPa, FGSt e FGHm, cujos resultados são apresentados na Tabela 17 e na Figura 32.

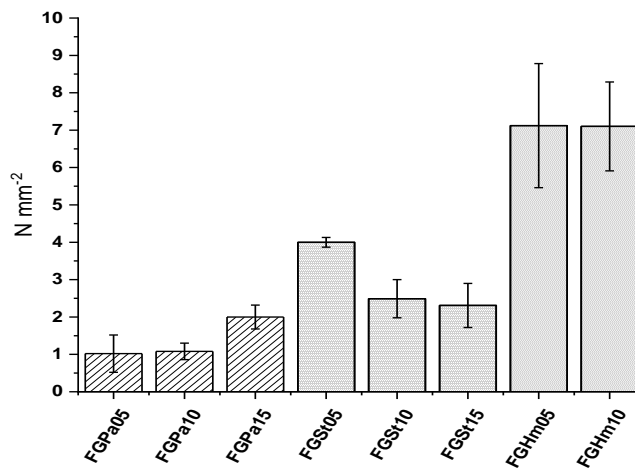


Tabela 17 - Valores de tensão de resistência à flexão.

Amostra	Tensão máxima	
	(N mm <sup>-2</sup> )	$\sigma$ (n = 4)
FGPa05	1,02	0,50
FGPa10	1,08	0,22
FGPa15	2,00	0,32
FGSt05	4,00	0,13
FGSt10	2,49	0,51
FGSt15	2,31	0,59
FGHm05	7,12	1,66
FGHm10	7,10	1,19

Fonte: O autor.

Figura 32 - Valores de tensão de resistência à flexão.



Fonte: O autor.

A amostra FGSt05 apresentou um valor mais elevado em tensão, quando comparado ao seu grupo, devido à sua alta densidade (0,84 g cm<sup>-3</sup>) e sua menor expansão após queima.

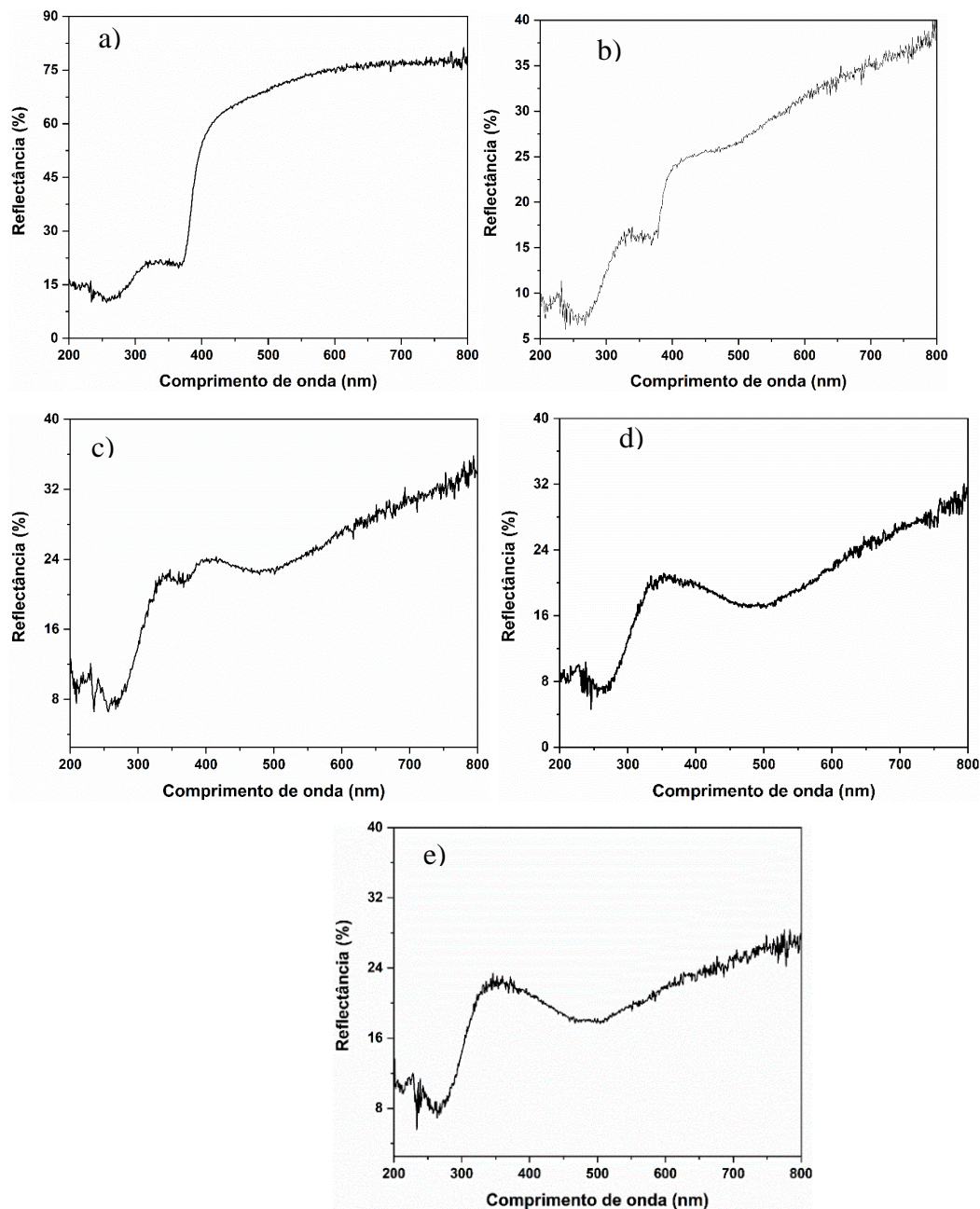
As amostras FGHm exibem os maiores valores de tensão, apesar de seu alto desvio, o intervalo continua superior às demais amostras. Essas amostras apresentaram uma alta densidade (em torno de 0,90 g cm<sup>-3</sup>), contudo, para aplicações deste material como isolante térmico e/ou acústico são necessários valores inferiores ao determinado. Em relação resistência à flexão esse valor é adequado, uma vez que a distribuição de poros da amostra é homogênea e os poros são fechados, contribuindo para baixos coeficientes de condutividade térmica.

## 5.8 ENSAIOS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E DETERMINAÇÃO DE *BAND-GAP*

Uma das principais características dos materiais se caracteriza pelo seu *band-gap* menor que 4eV. Uma maneira de se determinar de maneira indireta o valor da banda proibida desses materiais é por meio dos ensaios de reflectância difusa.

Na Figura 33 são mostrados os espectros de reflectância das amostras do grupo An (que possuem em sua composição variações de concentrações de cátodo e ânodo).

Figura 33 - Espectroscopia de reflectância difusa das amostras: a)An10, b)An8, c)An5, d) An2 e e)An0.



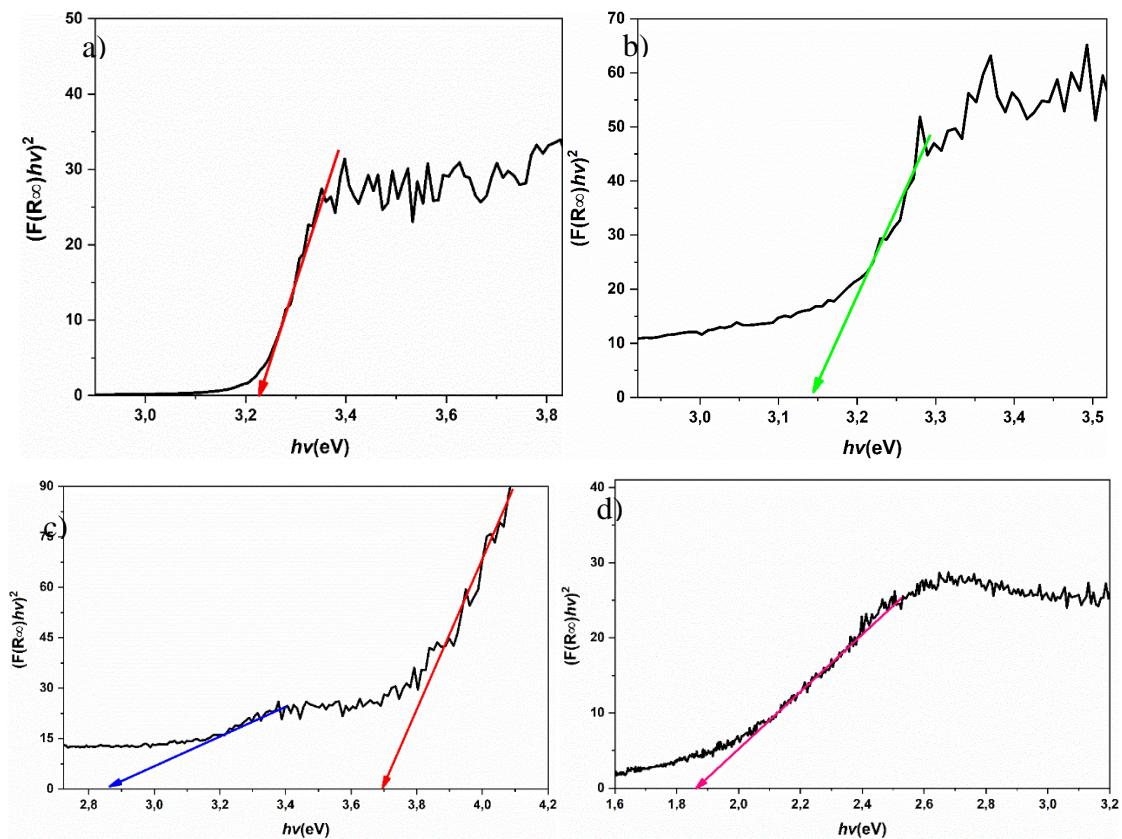
Fonte: O autor.

É importante destacar que a Figura 33 a) é referente à amostra An10, que possui somente ânodo em sua composição e, como visto anteriormente, é rico em ZnO e não possui grafite ou MnO<sub>2</sub> em sua composição, gerando uma espuma vítrea de cor aproximadamente branca/cinza, corroborando o resultado apresentado, com uma alta reflectância na região entre 500 e 800nm, com aumento de sua absorbância entre 400 e 250nm, o que torna interessante para utilização como fotocatalisadores por absorver energia na região do ultravioleta.

Na Figura 33b)...e) é possível observar o efeito do aumento do cátodo presente na espuma de vidro, primeiramente é importante destacar que a escala nos espectrofotogramas é diferente da primeira figura a), principalmente pelo fator de sua coloração devido à presença do grafite e MnO<sub>2</sub>. Neste grupo de amostras é possível observar que de modo geral há uma baixa reflectância em todo espectro, entretanto há uma tendência de aumento da reflexão na região do ultravioleta (200nm à 400nm).

Na Figura 34 são apresentados os *band gaps* obtidos por meio da função de Kubelka-Munk. O valor da banda foi obtido observando os valores apontados pelas setas nos gráficos abaixo.

Figura 34 - Representação gráfica do *band gap* utilizando a expressão de Kubelka-Munk das amostras a)An10, b) An8, c)An5 e d)An2.



Fonte: O autor.

Na Figura 34-a) é possível observar o valor esperado de um *band gap* de 3,21 eV, característico de ZnO (MAN *et al.*, 2017b), conforme a adição do cátodo que é rico em grafite e MnO<sub>2</sub>, foi aumentando nas amostras, houve uma maior distorção do gráfico plotado, dificultando a identificação para traçar a reta tangente. Os valores de *band gap* obtidos são de 3,15 eV para amostra An8, muito próximo ao valor encontrado para as amostras contando somente ânodo em sua composição.

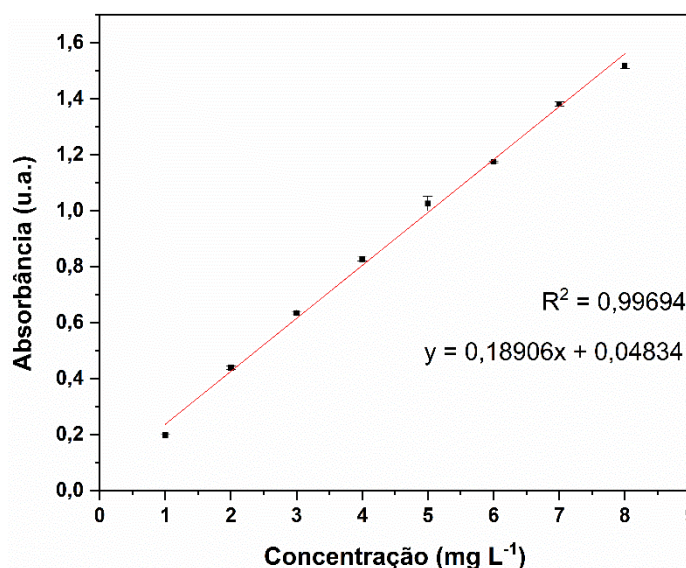
Para a amostra An5, encontraram-se duas inclinações distintas no gráfico de Tauc, valores próximos foram relatados por Kareem Jassem e colaboradores (2019), de 3,7 eV para transição direta e de 2,86 eV para transição indireta, que estão mais relacionados à presença de MnO<sub>2</sub>. Por fim, as amostras contendo maior concentração de cátodo (An2 e An0) apresentaram gráficos de Tauc com pouco ou nenhum declive do qual se pudesse extrair informações sobre seu *band gap*, na figura d) foi possível encontrar um valor de *band gap* de 1,88 eV o que está de acordo com a literatura (KAREEM JASSEM *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2015).

## 5.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Por meio dos ensaios de adsorção realizados, podemos averiguar a viabilidade de aplicação de espumas vítreas como adsorvente do azul de metileno. Além disso, esta análise servirá como base comparativa para os ensaios de fotocatalise, atribuindo adequadamente a remoção do azul de metileno da solução à degradação ou à adsorção.

Na Figura 35, pode-se observar a curva analítica do corante de azul de metileno nas concentrações próximas ao que se irá utilizar nos ensaios de adsorção e degradação. A curva foi construída com base na absorbância registrada pela solução no comprimento de onda de 664 nm.

Figura 35 –Curva analítica para soluções de azul de metileno.



Fonte: O autor.

De acordo com a lei de Lambert-Beer, temos que:

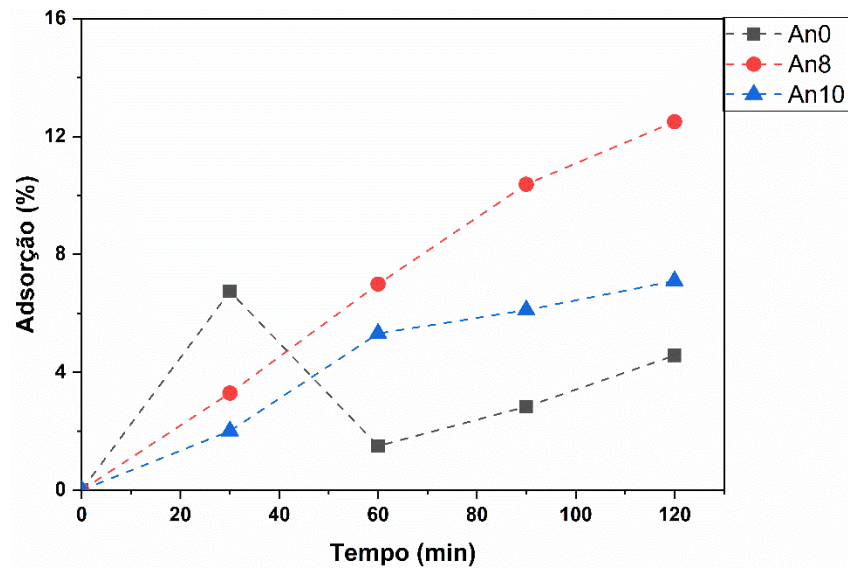
$$A = \epsilon \times L \times c \quad (8)$$

Em que  $A$  é a absorbância;  $\epsilon$  é a constante de absorvidade molar; e  $c$  é a concentração da solução.

Pode-se observar um  $R^2 = 0,99694$ , o que torna adequada esta curva e então utilizar a equação  $y = 0,18906x + 0,04834$  para determinar a concentração. Pode-se observar pelo valor de  $R^2$  a linearidade da absorbância com o aumento da concentração do corante, sendo adequada sua utilização para os ensaios.

Na Figura 36 são exibidos os valores relativos da concentração com o tempo utilizando as espumas An0, An8 e A10 com o pH da solução ajustado em 3.

Figura 36 - Adsorção de azul de metileno com pH de 3.



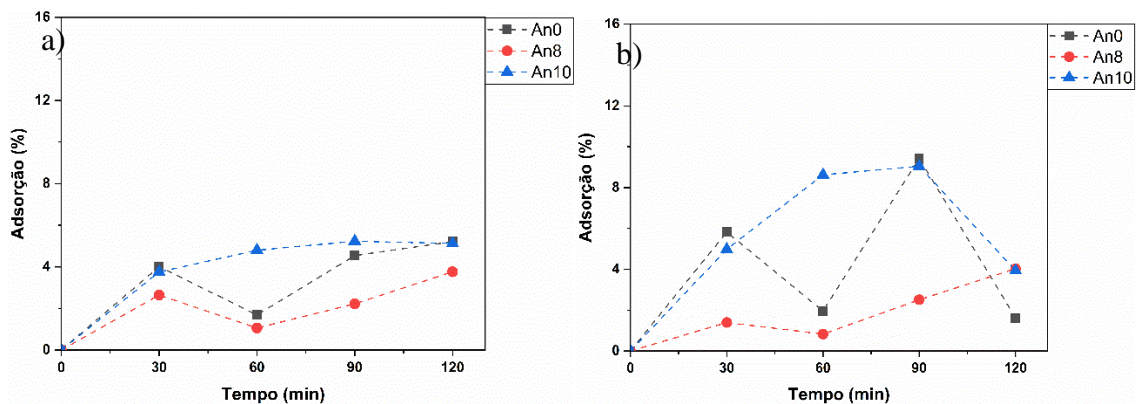
Fonte: O autor.

Pode-se observar que em todas as espumas há a adsorção de azul de metileno, sendo mais característico na amostra An8, com cerca de 12% após 120 minutos de exposição à solução. Isso pode ser dado ao fato de que sua estrutura, como observado pela microscopia eletrônica, possui tanto poros interconectados (abertos) como poros menores em sua superfície, aumentando sua área superficial e consequentemente sua capacidade adsorptiva.

Para as amostras An0, devido aos seus poros maiores, há uma menor área superficial, de maneira análoga, a área superficial da amostra An100 também é reduzida devido aos poros menores e fechados.

Na Figura 37 pode-se avaliar o efeito do aumento do pH na solução, sobre a adsorção do azul de metileno.

Figura 37 - Adsorção de azul de metileno com a) pH de 7 e b) pH 10.



Fonte: O autor.

Tendo em vista os baixos valores de adsorção das espumas vítreas utilizadas, não seria necessário um tempo de espera para estabilizar a adsorção do corante quando a mesma for utilizada nos ensaios de atividade fotocatalítica. Além disso, é importante que a superfície da espuma vítrea esteja disponível para interação com a luz e peróxido de hidrogênio em reações de POAs. Não foram encontrados valores de referência na literatura para adsorção de corantes em espumas de vidro até o momento da publicação deste trabalho, entretanto trabalhos similares do grupo de pesquisa apresentaram resultados semelhantes (MURR, 2020).

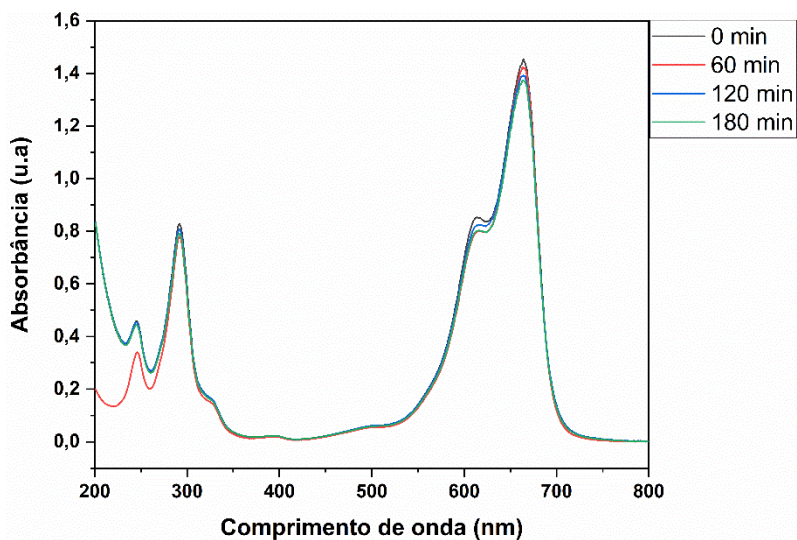
## 5.10 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

O ZnO é um semicondutor com um *band gap* relativamente elevado, com cerca de 3,2 eV (MAN et al., 2017a), e alguns estudos apontam que o óxido ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pode apresentar menores valores de *band gap*, cerca de 1,51 eV (ZHAO; LI; ZHAO, 2013). Por este motivo os estudos seguintes deste trabalho se concentram na caracterização das amostras An, que contêm em sua composição ZnO e MnO<sub>2</sub>, que podem apresentar o composto de interesse citado anteriormente.

O estudo inicial de fotodegradação do corante têxtil azul de metileno foi realizado com a amostra An10 (FGSt10).

Antes dos ensaios de degradação com o catalisador, realizou-se um teste com 80 mL de uma solução de 10mg L<sup>-1</sup> do corante azul de metileno e 1,5 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em presença de luz visível (lâmpada LED com potência de 15W) para avaliar os efeitos do peróxido sob o corante, que são apresentados na Figura 38.

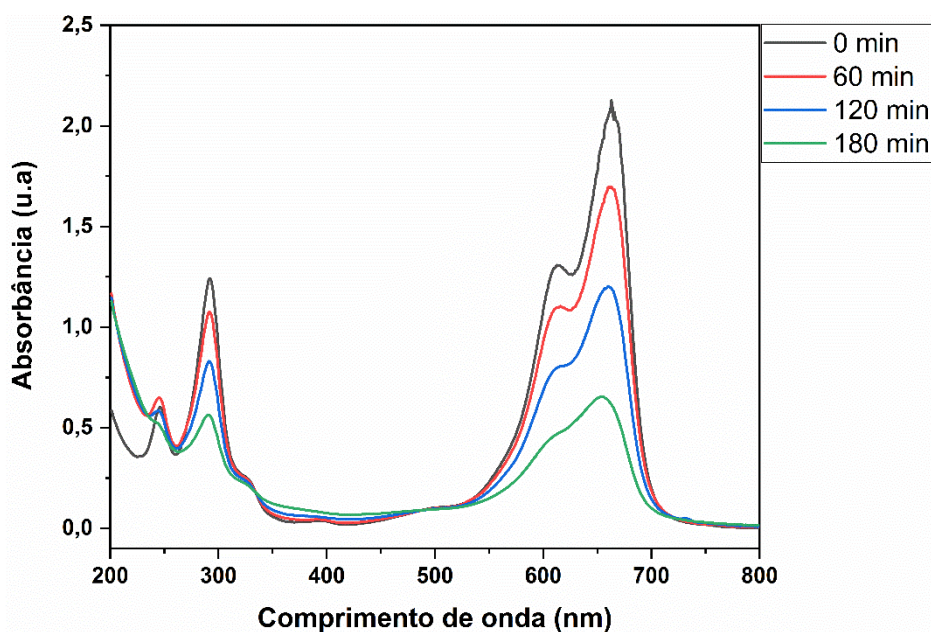
Figura 38 – Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno com  $H_2O_2$  na presença de luz visível.



Fonte: O autor.

É possível evidenciar na Figura 38 que há uma degradação mínima do corante após a sua exposição à luz visível, com cerca de 4,7% após 3 horas na região cromófora de 664 nm. Desse modo, os ensaios de degradação que se deram em seguida podem ser atribuídos ao efeito da formação de radicais livres pelo catalisador, e não pela ação do peróxido somente. Há um aumento de absorbância na região de 200 nm, que está relacionada a presença do peróxido (LANZAFAME *et al.*, 2017).

Figura 39 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An100 com  $H_2O_2$  na presença de luz visível.



Fonte: O autor.



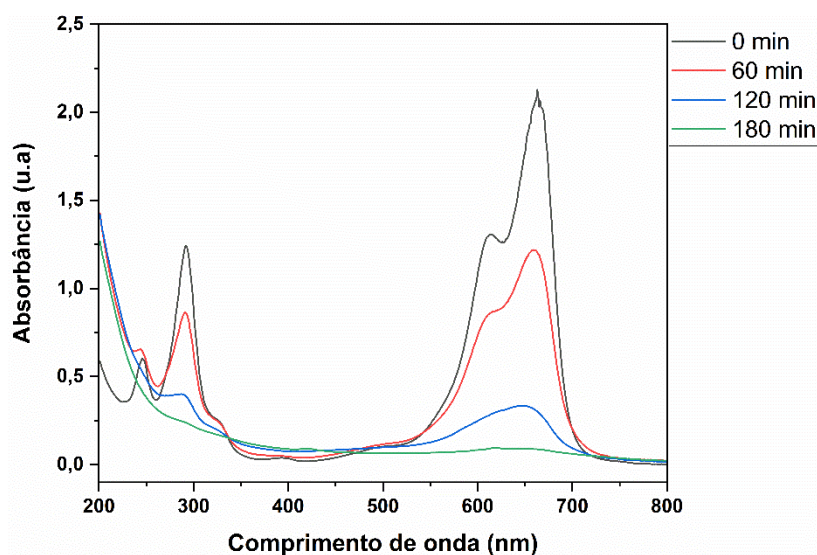
Nas mesmas condições, foi realizado o ensaio com a amostra An10, apresentada na Figura 39, em que houve redução considerável nas bandas em 664 nm, 612 nm., região cromófora da molécula (ligação dimetilamino), descolorindo a solução inicial, com 71% de degradação após 3 hora sob exposição.

Este é um valor elevado considerando o *band gap* do ZnO, mas pode ser atribuído à interação de outros compostos metálicos presentes no vidro (Ca, Na, Al) e impurezas como Mn em baixas quantidades que podem dopar o óxido de zinco e diminuir seu *band gap*.

A utilização de espumas de vidro como um fotocatalisador utilizando a luz visível é escassa, Rangel *et al.* (2018) utilizam uma espuma de vidro decorada com ZnO para degradação do corante rodamina B sob uma lâmpada de mercúrio de 160W, obtendo cerca de 37% de eficiência após 60 minutos de exposição. Em comparação com o trabalho atual, a rota de incorporar ZnO à espuma de vidro é eliminada, sendo realizada durante a própria síntese da espuma vítrea, além de utilizar uma lâmpada fria de potência inferior (15W).

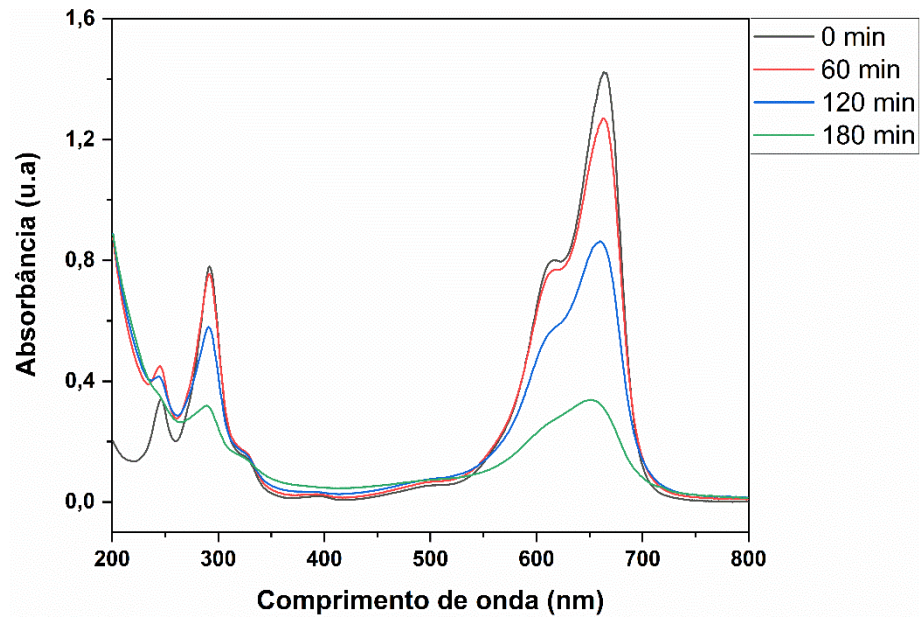
A amostra An8 (Figura 40) apresentou alta taxa de degradação da banda cromófora, com 85,8% após 2 horas e 95,9% após 3 horas e considerável diminuição da banda em 245 e 290 nm, atribuída aos anéis benzênicos secundários e outras regiões da molécula.

Figura 40 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An80 com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de luz visível.



Fonte: O autor.

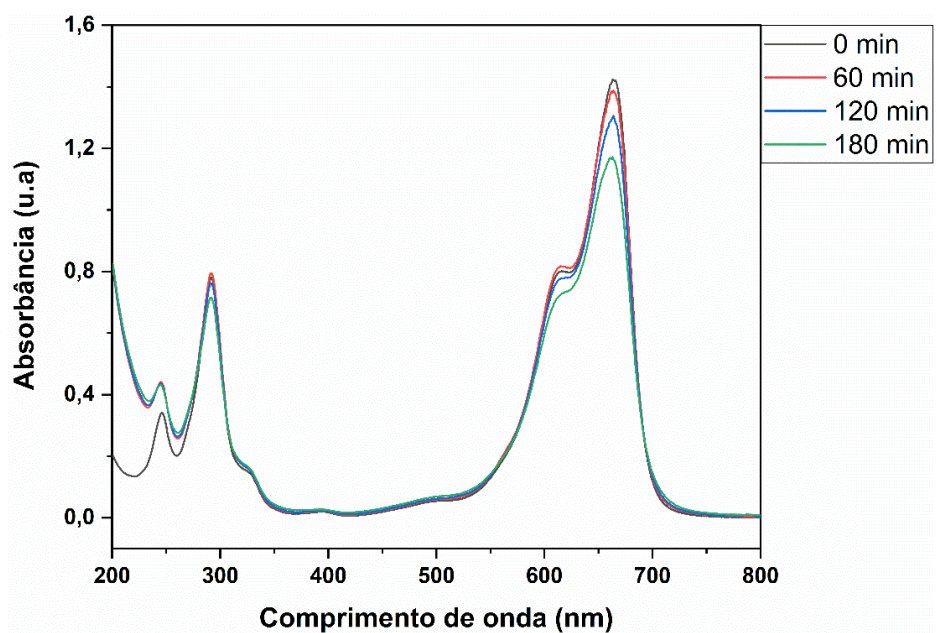
Figura 41 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de metileno durante os testes fotocatalíticos com a amostra An5 com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de luz visível.



Fonte: O autor.

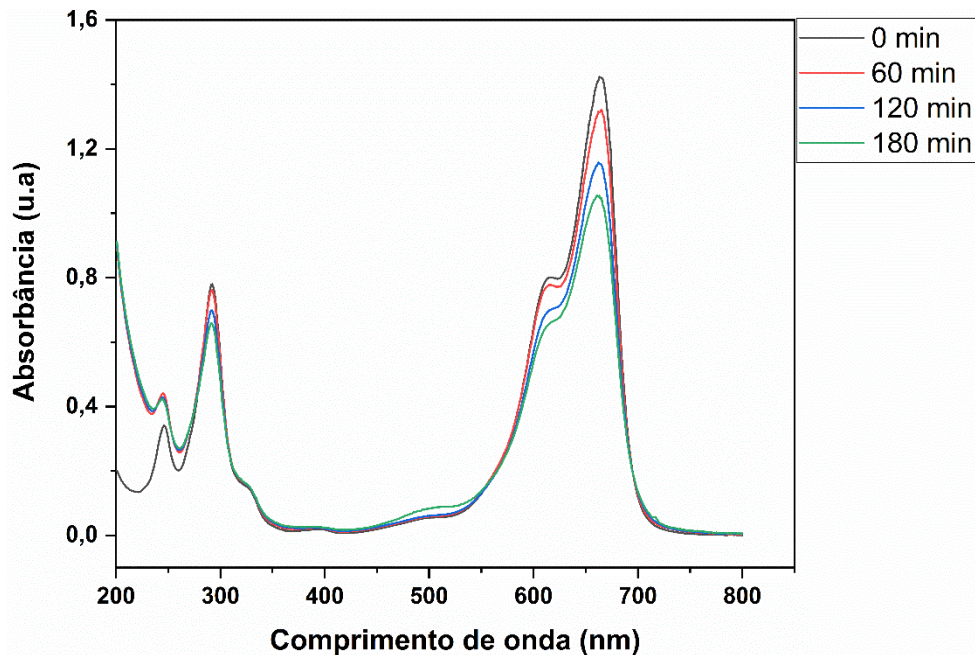
A Figura 41 apresenta o ensaio fotocatalítico da amostra An5, que exibiu 78% de degradação do azul de metileno após 3 horas de ensaio, sendo maior que a amostra An10, o que era esperado, e menor que a amostra An8. Isto provavelmente se deve à formação de diferentes compostos/fases durante o processo de tratamento térmico da espuma vítrea, diminuindo seu potencial catalítico.

Figura 42 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de durante os testes fotocatalíticos com a amostra An2 com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de luz visível.



Fonte: O autor.

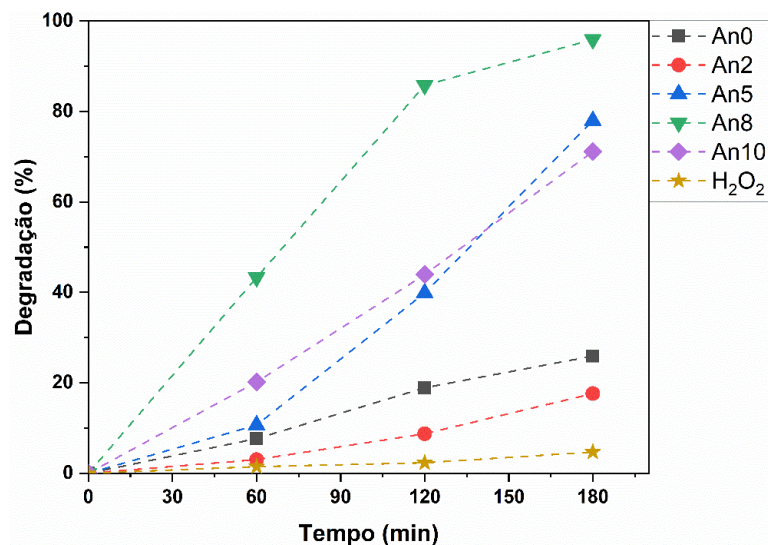
Figura 43 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do corante azul de durante os testes fotocatalíticos com a amostra An0 com  $H_2O_2$  na presença de luz visível.



Fonte: O autor.

As amostras An2 e An0 (Figura 42 e Figura 43, respectivamente) apresentaram os menores valores de degradação entre as espumas vítreas. Um dos prováveis motivos é a alta concentração de  $MnO_2$  em sua composição, o qual apresenta propriedades catalíticas reduzidas devido ao seu baixo valor de *band gap*, acarretando um alto fator de recombinação, o qual diminui a formação de radicais livres.

Figura 44 - Gráfico comparativo entre os valores de degradação do corante azul de metileno em relação ao tempo.



Fonte: O autor.

A Figura 44 apresenta a comparação da degradação das amostras em relação ao tempo. Tempos abaixo de 90 min podem apresentar uma alta variação da taxa de degradação devido ao efeito de adsorção e dessorção do corante na superfície da espuma de vidro, por este motivo a amostra An10 apresentou um maior valor de degradação em relação à An5 em 2 horas, mas após 180 minutos a última amostra se mostrou mais promissora, nesse tempo há uma estabilização na quantidade adsorvida.

O fenômeno de adsorção tem uma ação simultânea à fotocatalise e , apesar de haver somente transferir a fase contaminante para outro meio, a fotodegradação pode se tornar mais eficiente, uma vez que as moléculas do corante estarão próximas à superfície em que ocorrerá a ruptura das mesmas.

A utilização desse tipo de material para atuar como adsorvente de contaminantes ou como um catalisador heterogêneo tem vantagens como alta área superficial associada à absorção de água, sua resistência mecânica e principalmente sua regeneração e reutilização. Xu *et al.*(2016) apresentaram uma espuma vítrea decorada com TiO<sub>2</sub> para degradação de azul de metileno sob radiações UV e estudaram a reutilização do material, em que após 10 ciclos de utilização não houve perda considerável de eficiência, que foi atribuído a alta estabilidade do material e à fácil lavagem após sua utilização.

## 5.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Como citado na metodologia, o planejamento experimental realizado foi do tipo  $3^{3-1}$  com variáveis independentes pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (microlitros de uma solução de 30% v/v em 80 mL de solução de azul de metileno) e a potência da lâmpada utilizada (W), tendo como variável de resposta a degradação da solução de azul de metileno após 120min de exposição à luz. O planejamento experimental foi realizado com a intenção de otimizar os parâmetros utilizados e verificar sua influência no processo de fotocatalise.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados de percentagem de degradação (Deg) obtidos a partir do planejamento experimental utilizando a amostra An8, que apresentou os melhores resultados previamente.

Tabela 18 - Resultado do planejamento experimental utilizando a amostra An8.

Exp.	pH	W	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $\mu$ L)	Deg (%)
5	7	20	5	51
9	10	30	10	35
4	7	15	10	34
7	10	15	5	32
1	3	15	0	9
3	3	30	5	32
6	7	30	0	8
10	7	20	5	35
8	10	20	0	7
2	3	20	10	36

Fonte: O autor.

Pode-se observar por meio da Tabela 18 que os experimentos que não continham o peróxido de hidrogênio foram os que apresentaram os menores valores de degradação, todos abaixo de 10%, o que indica que possivelmente a remoção do corante tenha se dado preferencialmente pela adsorção na espuma de vidro.

Aplicando o tratamento estatístico utilizando o software STASTICA, pode-se observar o valor de  $R^2 = 0,7678$  e um  $R$  ajustado de 0,3034. Estes valores demonstram que a fotocatalise apresentou valores que não puderam ser explicados estatisticamente, indicando uma aleatoriedade nos resultados, o que se deu possivelmente devido à natureza do material utilizado, obtido de a partir de material reciclado e, portanto, há uma variação em sua composição.

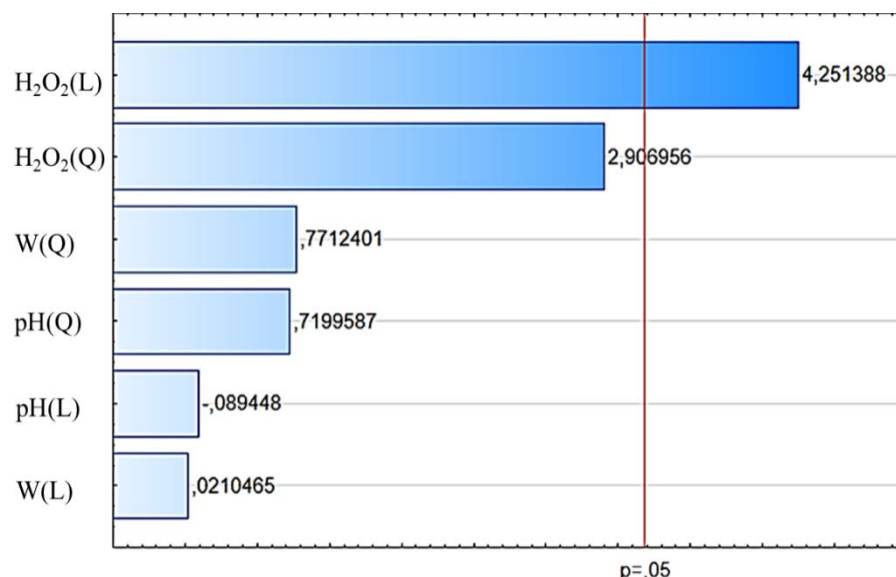
Na Tabela 19 e Figura 45 são apresentados os efeitos das variáveis e o gráfico de Pareto, com o limite de  $p = 0,05$ , respectivamente.

Tabela 19 - Efeitos estimados para a variável dependente (degradação).

	Efeito	Desv. Padrão
<b>Média</b>	<b>26,39</b>	<b>2,53</b>
(1)pH (L)	-0,57	6,34
pH (Q)	3,71	5,15
(2)W (L)	0,13	6,34
W (Q)	4,04	5,24
(3)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	<b>26,93</b>	<b>6,34</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Q)	14,92	5,13

Fonte: O autor.

Figura 45 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados.



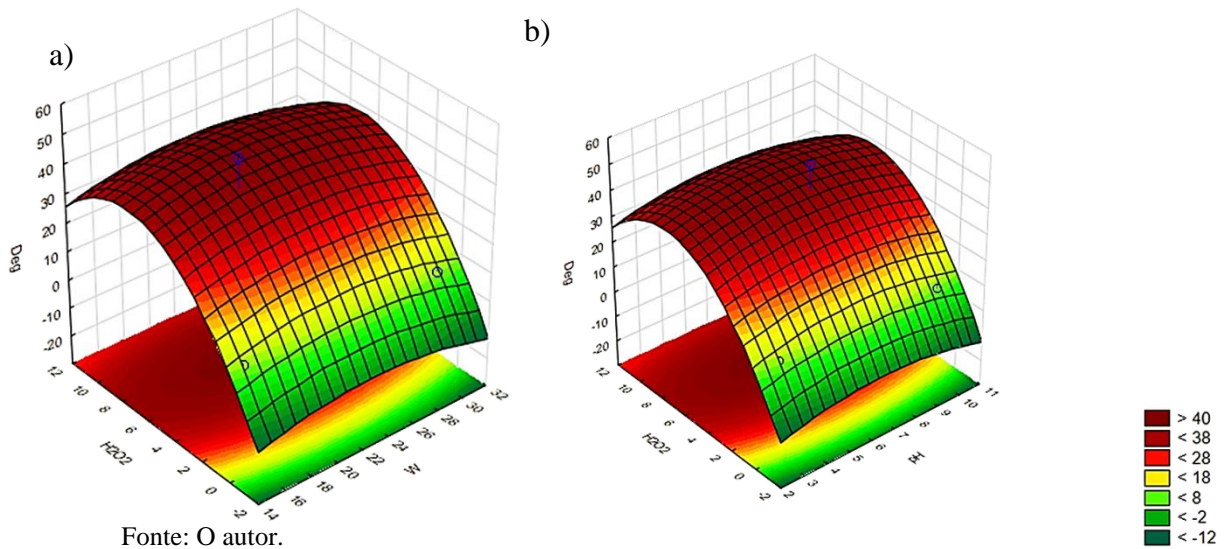
Fonte: O autor.

É possível observar, tanto pela tabela 19 quanto pela Figura 45, que o único efeito significativo para o planejamento experimental foi a concentração do peróxido de hidrogênio, possivelmente devido a atuação da fotocatalise que atua por meio da geração de radicais livres pela quebra do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, deste modo, a sua presença é um fator importante no experimento.

Outros efeitos como o pH e potência da lâmpada utilizada tiveram pouca influência no experimento, o que pode representar uma vantagem neste caso, dado que não é necessário a correção de pH para obter resultados consideráveis. Quanto a utilização da lâmpada, nesta faixa de valores não houve um aumento da taxa de degradação, o que sugere que pode-se utilizar uma lâmpada de menor potência, implicando uma economia energética no processo.

Na Figura 46 são apresentados os gráficos de superfície observando a resposta da degradação quando plotados em a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>xW e b) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>xpH.

Figura 46 - Gráficos de superfície de resposta da degradação com a)  $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{W}$  e b)  $\text{H}_2\text{O}_2 \times \text{pH}$ .



É possível observar nos gráficos mostrados na Figura 46 que as variáveis pH e potência da lâmpada (W) praticamente não interferem na porcentagem de degradação, diferente do que acontece com a degradação quando a concentração de peróxido de hidrogênio é modificada, aumento considerável até atingir um ponto máximo próximo a 10 uL, com uma leve tendência ao decréscimo ao extrapolar os dados para concentrações acima deste valor. Esse resultado está de acordo com o esperado uma vez que excesso de peróxido de hidrogênio pode prejudicar o processo de fotocatalise, em que os radicais livres reagem com o próprio  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao invés da molécula alvo.

## 6 CONCLUSÃO

Os resíduos de vidro plano e de pilhas alcalinas exauridas, o ânodo e o catodo, podem ser utilizados na produção de espumas vítreas. A incorporação dos materiais provenientes do ânodo e do cátodo nas espumas vítreas resultou em mudanças na matriz vítrea, o que foi observado pelos valores obtidos de expansão volumétrica, densidade, entre outros parâmetros. Os ensaios de fotocatalise heterogênea realizados nas amostras obtidas de espumas vítreas apresentaram valores consideráveis de degradação. As amostras contendo somente ânodo apresentaram uma eficiência de 71% após 3 horas de exposição em luz visível e presença de peróxido de hidrogênio, já as amostras com a mistura do ânodo e cátodo mostrou aproximadamente 96% de eficiência nas mesmas condições. Analisando os resultados obtidos pode-se concluir que as espumas vítreas sintetizadas utilizando compostos presentes em pilhas alcalinas exauridas apresentam potencial de atuar como catalisador na degradação de corantes. A aplicação das espumas vítreas como catalisador heterogêneo, especificamente, fotocatalisador, apresentou uma eficiência considerável, uma vez que foram utilizadas luz na emissão do visível com uma baixa potência de trabalho.



## REFERÊNCIAS

- ABDULLAHI, S. S.; GÜNER, S.; MUSA, I. M. Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory. **Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics**, v. 35, n. May, p. 241–246, 2016.
- ABIVIDRO. **Qualidade do Vidro**. Disponível em: <https://abividro.org.br/sustentabilidade/qualidade-do-vidro>. Acesso em 17/01/2020..
- ABIVIDRO **O mercado vidreiro em números**. Disponível em: [https://abravidro.org.br/wp-content/uploads/2019/05/panorama\\_abravidro\\_20192.pdf](https://abravidro.org.br/wp-content/uploads/2019/05/panorama_abravidro_20192.pdf). Acesso em 17/01/2020.
- AFONSO, J. C. *et al.* Processamento da pasta eletroquímica de pilhas usadas. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 573–577, 2003.
- AGOURAKIS, D. C. *et al.* Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960–964, 2006.
- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. **Centro Técnico de Elaboração de Vidros**, Saint Gobain Vidros BRASIL, , 2000.
- AKYOL, A.; BAYRAMO, M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. **Hazard Mater** v. 124, p. 241–246, 2005.
- ALMEIDA, L. J. **Síntese de pigmentos inorgânicos por incorporação de componentes de pilhas alcalinas e pilhas zinco-carbono esgotadas**. 2019. Dissertação (Química) Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2019.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. DE F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. Edição esp, 2001.
- ARAÚJO, K. S. DE *et al.* **Processos oxidativos avançados : uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. v. 11, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro: 2004.
- ASTM. **Standard Test Methods for Breaking Load and Flexural Properties of Block-Type Thermal Insulation**. American Society for Testing and Materials, 2005.
- ASTM **Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water**”. Refractory Standards, v. i, n, p. 1–3, 2010.
- BASKAR, G. *et al.* Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, v. 103, p. 641–646, 2017.
- BERNARDES, A. M.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Recycling of batteries : a review of current processes and technologies**. v. 130, p. 291–298, 2004.

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C.; BIAGGIO, S. R. Pilhas e Baterias: Funcionamento e Impacto Ambiental. **Química Nova na Escola**, 2000.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 257**, de 30 de junho de 1999.

BRASIL **RESOLUÇÃO CONAMA nº 401**, de 4 de novembro de 2008.

BRASIL **RESOLUÇÃO CONAMA nº430**, de 13 de maio de 2011 .

BRASIL **Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)**. Lei Nº 12.305 de 02 de agosto de 2010 -

BRASIL Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. **Apenas 13% dos resíduos sólidos urbanos no país vão para reciclagem**. 2017. Disponível em: <[https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com\\_content&view=article&id=29296](https://www.ipea.gov.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=29296)>. Acesso em 15 de dezembro de 2020.

BUTHIYAPPAN, A.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Chemical Engineering**, 2016.

CHEN, B. *et al.* Study of Foam Glass with High Content of Fly Ash Using Calcium Carbonate as Foaming Agent. **Materials Letters**, v. 79, p. 263–265, 2012.

CHINNAM, R. K. *et al.* Review. Functional glasses and glass-ceramics derived from iron rich waste and combination of industrial residues. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 365, n. 1, p. 63–74, 2013.

COUTO, R. *et al.* Foam glass using sodium hydroxide as foaming agent : Study on the reaction mechanism in soda-lime glass matrix. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 511, n. February, p. 177–182, 2019.

DARWISH, H.; SALMAN, S. M. Crystallization characteristic and properties of some zinc containing soda lime silicate glasses. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 21, p. 889–896, 2010.

DEWIL, R. *et al.* New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

EBIN, B. *et al.* Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn – C battery waste. **Wast Management**. v. 51, p. 157–167, 2016.

GALLEGOS, M. V *et al.* Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc – carbon batteries . An application as catalysts for VOCs elimination. **Waste management**, v. 33, p. 1483–1490, 2013.

GIUCOMINI, E. **Material: O vidro**. Disponível em: <[https://paginas.fe.up.pt/~vpfreita/mce04008\\_O\\_vidro.pdf](https://paginas.fe.up.pt/~vpfreita/mce04008_O_vidro.pdf)>. Acesso em: 10 jan. 2020.

- KAREEM JASSEM, E.; MUSTAFA ABDUL MAJEED, A.; MOSSA UMRAN, N. The Effect of Temperature on Structural and optical properties of Manganese Oxide Nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1279, n. 1, p. 012004, 1 jul. 2019.
- KONICKI, W.; SIBERA, D.; NARKIEWICZ, U. Adsorptive removal of cationic dye from aqueous solutions by ZnO / ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 9, p. 1295–1306, 2018.
- KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Fabrication of highly insulating foam glass made from CRT panel glass. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9793–9800, 2015.
- IVANOVA, K.S. Preparation and Properties of Foam Glass-ceramic from Diatomite. **Journal of Wuhan University of Technology. Materials Science Edition**. 273–277, 2018.
- LANDRIGAN, P. J. *et al.* Principles for Prevention of the Toxic Effects of Metals. In: **Handbook on the Toxicology of Metals**. Fourth Edi ed. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 507–528.
- LANZAFAME, G. M. *et al.* Degradation of methyl 2-aminobenzoate (methyl anthranilate) by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV: Effect of inorganic anions and derived radicals. **Molecules**, v. 22, n. 4, 2017.
- LEBULLENGER, R. *et al.* Glass foams for environmental applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 44–49, p. 2562–2568, 2010.
- LI, W. *et al.* Performance modulation of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanowires by crystal facet engineering. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 8987, 11 ago. 2015.
- MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, n. July, p. 347–377, 2016.
- MAN, M. T. *et al.* Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis. **Journal of Luminescence**, v. 185, p. 17–22, 2017a.
- MAN, M. T. *et al.* Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis. **Journal of Luminescence**, v. 185, p. 17–22, maio 2017b.
- MARTINS, K. F. S. DE O.; RUBIN, J. C. R. DE; LONGHIN, S. R. Impactos ao meio ambiente e a saúde decorrentes do descarte de pilhas e baterias portáteis em Goiânia – Goiás. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, v. 15 n.27, p. 1346–1360, 2018.
- MATSUBARA, E. Y.; NERI, C. R.; MAURÍCIO, J. Pilhas Alcalinas: Um dispositivo útil para o ensino de química. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1020–1025, 2007.
- MÉAR, F. *et al.* Mechanical behaviour and thermal and electrical properties of foam glass. **Ceramics International**. v. 33, p. 543–550, 2007.
- MICHELIS, I. DE *et al.* Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 975–983, 2007.
- MURR, C. G. **Espumas vítreas incorporadas com óxido de ferro e seu potencial catalítico em processos tipo foto-fenton heterogêneo.**2020. Dissertação (Mestrado em Química)

Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2020.

OHL, C.; KAPPA, M.; WILKER, V. Novel Open-Cellular Glass Foams for Optical Applications. **Journal of American Ceramic Society**, v. 441, p. 436–441, 2011.

OWOEYE, S. S. *et al.* Preparation and characterization of foam glass from waste container glasses and water glass for application in thermal insulations. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 11770–11775, 2020.

PAUNESCU, L. *et al.* **Nonconventional technique for producing high mechanical strength glass foam from glass waste.** v. 25, n. 2, p. 48–55, 2019.

PĂUNESCU, L.; DRĂGOESCU, M. F.; AXINTE, S. M. **Heat-insulating , fireproof and waterproof materials.** p. 59–64, 2018.

PROTEGEER. **O que são resíduos sólidos?** Disponível em: <http://protegeer.gov.br/rsu/o-que-sao>. Acesso em 25/01/2020.

QIN, Z. *et al.* Optimization of preparation process and performance analysis of fly ash foam glass. **Functional Materials**, v. 25 n. 03, p. 554–563, 2018.

RANGEL, E. M. *et al.* Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 3, p. 134–140, 2018.

RODRIGUES, G. S. M. Avaliação do perigo de contaminação do solo em função de sistema de disposição final de resíduos sólidos em valas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) **Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho**, 2019.

SHARIFIKOLOUEI, E. *et al.* **Adsorption of Pb and Cd in rice husk and their immobilization in porous glass - ceramic structures.**, p. 105–112, 2020.

TOPIN, B. F. *et al.* Experimental Analysis of Multiphase Flow in Metallic foam : Flow Laws , Heat Transfer and Convective Boiling. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 9, p. 890–899, 2006.

TRAVAN, A. *et al.* Innovative thermal and acoustic insulation foam from recycled waste glass powder. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 1306–1315, 2017.

VENEZIA, A. M.; FLORIANO, M. A.; DEGANELLO, G. **The Structure of Pumice : an XPS and NMR Study.** v. 18, 1991, p. 532–538, 1992.

XIE, X. *et al.* Comparative study of antiestrogenic activity of two dyes after Fenton oxidation and biological degradation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 164, n p. 416–424, 2018.

XU, Q. *et al.* 3D nano-macroporous structured TiO<sub>2</sub>-foam glass as an efficient photocatalyst for organic pollutant treatment. **RSC Advances**, v. 6, p. 51888–51893, 2016.

ZAID, M. H. M. *et al.* Investigation on structural and optical properties of SLS – ZnO glasses prepared using a conventional melt quenching technique. **Journal of Materials Science:**

**Materials in Electronics**, v. 26, n. 6, p. 3722–3729, 2015.

ZHAO, C. Y. Review on thermal transport in high porosity cellular metal foams with open cells. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, n. 13–14, p. 3618–3632, 2012.

ZHAO, L.; LI, X.; ZHAO, J. Fabrication, characterization and photocatalytic activity of cubic-like ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 274–277, 2013.