



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

BRUNO OLIVEIRA BICA

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E DO
DESEMPENHO MECÂNICO DE PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE
CONCRETO PARA PAVIMENTAÇÃO NANOMODIFICADAS COM
ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

FLORIANÓPOLIS

2019

Bruno Oliveira Bica

**ANÁLISE DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E DO DESEMPENHO
MECÂNICO DE PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO PARA
PAVIMENTAÇÃO NANOMODIFICADAS COM ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE
TITÂNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.
Orientador: Prof. Dr. João Victor Staub de Melo

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bica, Bruno Oliveira

Análise da eficiência fotocatalítica e do desempenho mecânico de peças pré-moldadas de concreto para pavimentação nanomodificadas com óxido de zinco e dióxido de titânio / Bruno Oliveira Bica ; orientador, João Victor Staub de Melo, 2019.
178 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3. Óxido de Zinco. 4. Dióxido de Titânio. 5. Pavimentação Urbana. I. Melo, João Victor Staub de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Bruno Oliveira Bica

Análise da eficiência fotocatalítica e do desempenho mecânico de peças pré-moldadas de concreto para pavimentação nanomodificadas com óxido de zinco e dióxido de titânio

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Kamilla Vasconcelos Savasini, Dr(a).
Universidade de São Paulo (videoconferência)

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Glicério Trichês, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil.

Prof. Dr.(a) Poliana Dias de Moraes
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. João Victor Staub de Melo
Orientador

Florianópolis, 14 de junho de 2019.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional em minhas decisões e por abrirem mão de tantas coisas unicamente pela felicidade de seus filhos.

Ao meu sobrinho Eduardo, que chegou como um sopro de vida durante momentos difíceis, e Martin, que trouxe ainda mais amor à nossa família.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Victor Staub de Melo, por todos ensinamentos, confiança depositada e total dedicação ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Glicério Trichês, pelos ensinamentos transmitidos em sala de aula e por ser membro da banca de avaliação deste trabalho. Ao Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize e Prof. Dra. Kamilla Vasconcelos Savasini, pela disposição em participar da banca de avaliação.

Ao Laboratório de Pavimentação (LABPAV) e ao Grupo de pesquisa Rodovias Verdes pelo auxílio e infraestrutura ao desenvolvimento desse trabalho.

Ao Laboratório de Materiais da Construção Civil (LMCC), em especial aos funcionários Luiz e Renato, por todo auxílio durante a pesquisa.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LMCE) pelas microscopias de minhas amostras.

Ao Laboratório de Nanotecnologia (Nanotec), por todo suporte nos ensaios de calorimetria, em especial ao técnico de laboratório André Roos pela ajuda prestada.

À Universidade Estadual de Londrina, em especial ao Professor Avacir Andrello, pela realização dos ensaios de porosimetria.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC, pela oportunidade concedida em dar continuidade aos meus estudos. A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Civil, em especial a Auxiliar de Secretaria Priscila, pela disponibilidade e gentileza de sempre.

À CAPES, pela bolsa de mestrado concedida durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu amigo Lucas, por ter dividido comigo todos os altos e baixos dessa jornada. Obrigado pela confiança e pelo auxílio mútuo durante todas etapas. Aos meus amigos Arthur, Ícaro e Luana, pela amizade e auxílio no desenvolvimento da pesquisa.

À minha grande amiga Emmanuelle, um presente que o PPGEC trouxe para minha vida. É uma honra ter um laço tão forte com alguém de coração tão lindo. Obrigado pelo carinho, companheirismo e por ser “mãe Manu” quando necessário.

Aos meus amados Carlos e Heriberto, pela reciprocidade, todo carinho e cuidado que tiveram comigo, principalmente na etapa final do meu trabalho. Vocês têm um lugar especial no meu coração e minha gratidão por tudo. Ao meu amigo Bruno, por dividir comigo tantos momentos importantes durante o mestrado e pelo apoio de sempre. Obrigado por vocês serem de verdade.

A todos meus amigos, que foram por muitas vezes colo e conforto em momentos difíceis, mesmo estando a muitos quilômetros de distância em alguns casos. Obrigado por tornarem os dias mais leves e me lembrarem o motivo de tudo isso.

Aos meus irmãos Diogo e Gustavo, que sempre foram sinônimos de proteção na minha vida e tornam tudo mais fácil me dando a certeza de que nunca estarei sozinho. À minha cunhada Iesa, por estar presente em momentos importantes da minha vida.

E, principalmente, agradeço aos meus pais José Carlos (in memoriam) e Carmem, que sempre colocaram seus filhos em primeiro lugar. Por todo amor desmedido, pelo suporte inabalável e por sempre incentivarem meus estudos e depositarem fé em minhas escolhas. Não tenho certeza de nada nessa vida além do meu amor incondicional por vocês.

Agradeço a Deus por ser meu guia e por não permitir que eu fraquejasse nos momentos de dificuldades e dúvidas ao longo do caminho.

Divido com vocês um pouquinho dessa conquista e esse momento tão especial!

Muito obrigado!

Sonhos são legais. Mas eles são apenas sonhos. Fugazes, efêmeros e bonitos. Sonhos não se tornam realidade apenas porque você os sonha. É trabalho duro que faz com que as coisas aconteçam. É trabalho duro que cria a mudança.
(Shonda Rhimes)

RESUMO

A poluição atmosférica, gerada principalmente a partir da combustão em indústrias e veículos, tornou-se um dos principais problemas em grandes cidades, oferecendo riscos à saúde humana e sérios danos ambientais. Entre os principais poluentes, encontram-se os óxidos de nitrogênio (NO_x), que apresentam altas concentrações em centros urbanos. Diante desta problemática, a fotocatalise heterogênea empregada à pavimentação mostra-se como uma grande aliada à mitigação de poluentes atmosféricos, concomitante com a necessidade da busca por materiais alternativos que apresentem desempenho fotocatalítico e menor custo de mercado, como o óxido de zinco (ZnO). Este trabalho teve como objetivo principal validar o ZnO como material alternativo ao dióxido de titânio (TiO₂) na fotocatalise heterogênea aplicada à pavimentação e avaliar sua influência nas propriedades mecânicas de matrizes cimentícias. Para tanto, foram produzidas argamassas nanomodificadas com diferentes teores (3, 6 e 9%) de TiO₂ e ZnO, incorporados na argamassa da camada superficial de peças pré-moldadas de concreto (PPC). Avaliou-se ainda a influência que diferentes condições ambientais exercem nos resultados de degradação produzidos pelas peças durante os ensaios. O desempenho mecânico das argamassas foi avaliado no seu estado fresco e estado endurecido. Os resultados mostraram que as peças produzidas com TiO₂ são superiores às peças com ZnO na degradação dos NO_x. Ainda, que a maior eficiência fotocatalítica está diretamente relacionada com maiores teores de material incorporado à argamassa, e que a variação das condições ambientais é um fator crítico ao desempenho das peças, onde a maior radiação UV-A e menores taxas de fluxo e umidade relativa do ar produzem melhores resultados na oxidação do NO_x. Esse comportamento é comum ao TiO₂ e ao ZnO. Quanto ao desempenho mecânico, as argamassas de referência e com TiO₂ apresentam um comportamento semelhante, além de uma microestrutura densa e pouco porosa, garantindo bom desempenho mecânico. Já as argamassas com ZnO mostraram menor desempenho mecânico em relação à referência e às argamassas com TiO₂. A adição do ZnO produziu argamassas de microestruturas frágeis e de maior porosidade devido ao efeito retardante causado nas reações de hidratação do cimento. Conclui-se que o TiO₂ é o semicondutor mais viável técnica e economicamente para aplicação na pavimentação fotocatalítica, quando comparado ao ZnO.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea, Óxido de Zinco; Dióxido de Titânio; Poluição Atmosférica; Pavimentação Urbana.

ABSTRACT

Air pollution generated mainly from combustion in thermoelectric and vehicle industries, has become a major problem in large cities, offering risks to human health and serious environmental damage. Among the main pollutants are nitrogen oxides (NO_x), which present high concentrations in urban centers. In view of this problem, the heterogeneous photocatalysis used for paving is a great ally to the mitigation of atmospheric pollutants, concomitant with the need to search for alternative materials that present good photocatalytic performance and lower market cost, such as zinc oxide (ZnO). The main objective of this work was to validate ZnO as alternative material to titanium dioxide (TiO₂) in the heterogeneous photocatalysis applied to the pavement and to evaluate its influence on the mechanical properties of cementitious matrices. For this purpose, nanomodified mortars with different TiO₂ and ZnO contents (3, 6 e 9%), incorporated in the mortar of the concrete blocks were used. The influence of different environmental conditions on the degradation results produced by the parts during the tests was also evaluated. The mechanical performance of the mortars was evaluated in its fresh state and hardened state. The results showed that the samples produced with TiO₂ are superior to the samples with ZnO in the degradation of the NO_x. Also, that the higher photocatalytic efficiency is directly related to the higher content of material incorporated to the mortar, and that the variation of the environmental conditions is a critical factor to the performance of the blocks, where the higher UV-A radiation and lower flow rates and relative humidity of the air produce better NO_x oxidation. This behavior is common to TiO₂ and ZnO. As for the mechanical performance, the reference and TiO₂ mortars have a similar behavior, besides a dense and low porous microstructure, guaranteeing good mechanical performance. However, the mortars with ZnO showed lower mechanical performance in relation to the reference and mortars with TiO₂. The addition of ZnO produced mortars of fragile microstructures and of greater porosity due to the retarding effect caused in hydration reactions of the cement. It is concluded that TiO₂ is the most technically and economically feasible semiconductor for application in photocatalytic paving when compared to ZnO.

KEYWORDS: Heterogeneous Photocatalysis, Zinc Oxide; Titanium dioxide; Precast concrete parts; Atmospheric pollution; Urban Paving.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição da Chuva Ácida	27
Figura 2 - Fotocatálise Heterogênea.....	31
Figura 3 - Espectro Eletromagnético.....	32
Figura 4 - Materiais Condutores, Semicondutores e Não Condutores	33
Figura 5 - Estruturas Cristalinas das Fases (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brokita do TiO ₂	36
Figura 6 - Estruturas Cristalinas do ZnO.....	41
Figura 7 - Relação do Tamanho e Área Superficial de Partículas.....	45
Figura 8 - Componentes Típicos do Pavimento com PPCs.....	52
Figura 9 - Processo de Oxidação Fotocatalítica	55
Figura 10 - PPC Fotocatalítica	56
Figura 11 - Aparato Desenvolvido por Melo (2011).....	60
Figura 12 - Programa Experimental	63
Figura 13 - Fluxograma: Ensaio de Caracterização.....	65
Figura 14 - PPC Fotocatalítico	68
Figura 15 - Projeto do Molde Metálico para Moldagem das Peças (dimensões em cm)	68
Figura 16 - Fluxograma: Produção das Peças Pré-moldadas	69
Figura 17 - Fotorreator	70
Figura 18 - Medição da Concentração de NO _x na Superfície de um Pavimento.....	71
Figura 19 - Fluxograma: Avaliação da Atividade Fotocatalítica das PPCs	73
Figura 20 - Exemplo Fictício de Gráfico Genérico de Equivalência Fotocatalítica ..	74
Figura 21 - Ensaio de Tração na Flexão: (a) CP Posicionado e (b) CP Após Rompimento	78
Figura 22 - Ensaio de Módulo de Elasticidade Dinâmico.....	80
Figura 23 - Fluxograma: Avaliação das Propriedades Mecânicas das Argamassas...	82
Figura 24 - Local das Medições das Condições Ambientais (Florianópolis-SC)	83
Figura 25 - Distribuição Granulométrica do Pedrisco.....	86
Figura 26 - Micrografia do TiO ₂ (Ampliação de 50.000x)	88
Figura 27 - Difractometria de Raios-X do TiO ₂	88
Figura 28 - Micrografia do ZnO (Ampliação de 50.000x).....	90
Figura 29 - Difractometria de Raios-X do ZnO	90

Figura 30 - Curva Granulométrica da Argamassa.....	93
Figura 31 - PPC Fotocatalítica Pronta.....	95
Figura 32 - Ensaio de Degradação de NOx.....	96
Figura 33 - Melhor Caso de Degradação das PPCs: 40% de umidade relativa do ar, 1 l/min de taxa de fluxo e 22 W/m ² de radiação UV-A.....	105
Figura 34 - Pior Caso de Degradação das PPCs: 70% de umidade relativa do ar, 5 l/min de taxa de fluxo e 5 W/m ² de radiação UV-A.....	107
Figura 35 - Resultados de Calorimetria das Pastas de Cimento: Calor Liberado x Tempo.....	109
Figura 36 - Resultados de Calorimetria das Pastas de Cimento: Calor Total Liberado, Período de Indução, Pico Máximo de Calor e Efeito de Molhagem.....	110
Figura 37 - Taxa de Calor Liberado Ataie et al. (2015).....	112
Figura 38 - Calor Total Liberado Ataie et al. (2015).....	113
Figura 39 - Volume Acumulado de Poros x Diâmetro de Poros (28 dias de cura) ...	114
Figura 40 - Volume Incremental de Poros x Diâmetro de Poros (28 dias de cura)..	115
Figura 41 - Gráficos Comparativos da Resistência à Compressão Simples.....	116
Figura 42 - Estrutura Interna dos CPs (28 dias) Produzidos com (a) e (b) 9% de ZnO, (c) Referência e 9% de TiO ₂	118
Figura 43 - Gráficos Comparativos da Resistência à Tração na Flexão	119
Figura 44 - Gráficos Comparativos de Módulo de Elasticidade Dinâmico	121
Figura 45 - Micrografia: Amostra de Referência (Ampliação 800x) (28 dias).....	122
Figura 46 - Micrografia: Amostra de Referência (Diferentes Ampliações) (28 dias)	123
Figura 47 - Micrografia: Amostra com 3% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)	124
Figura 48 - Micrografia: Amostra com 6% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)	125
Figura 49 - Micrografia: Amostra com 9% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)	126
Figura 50 - Micrografia: Amostras com 3, 6 e 9% de TiO ₂ (Diferentes Ampliações) (28 dias).....	127
Figura 51 - Micrografia: Amostra com TiO ₂ (Ampliações de 2.000 e 5.000x) (28 dias)	128

Figura 52 - Micrografia: Formação de Aglomerações de TiO ₂ (28 dias)	129
Figura 53 - Curva de Degradação dos NO _x (9% TiO ₂ , 1 l/min, 70% UR)	133
Figura 54 - Curva de Degradação dos NO _x (9% ZnO, 1 l/min, 70% UR).....	133
Figura 55 - Monitoramento da Radiação UV-A do Dia 26/01/2017 (Ensolarado)..	134
Figura 56 - Monitoramento da Radiação UV-A do Dia 26/01/2017 (Nublado)	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poluentes Críticos Atmosféricos	16
Tabela 2 - Diferença no Preço Comercial do TiO ₂ em Relação ao ZnO.....	18
Tabela 3 - Potencial de Oxidação de Substâncias	29
Tabela 4 - Valores de <i>Band gap</i> e Comprimento de Onda dos Semicondutores	34
Tabela 5 - Síntese de Estudos Utilizando TiO ₂ para Degradação de Poluentes.....	37
Tabela 6 - Fornecimento e Uso Mundial do Zinco Refinado.....	39
Tabela 7 - Produção e Reserva de Zinco	40
Tabela 8 - Processos de Fabricação do ZnO	42
Tabela 9 - Síntese de Estudos Utilizando ZnO Para Degradação de Poluentes	43
Tabela 10 - Síntese de Estudos Utilizando ZnO para Modificação de Propriedades Mecânicas em Matrizes Cimentícias.....	47
Tabela 11 - Síntese de Estudos Utilizando TiO ₂ para Modificação de Propriedades Mecânicas em Matrizes Cimentícias.....	50
Tabela 12 - Requisitos Técnicos para Peças Pré-moldadas de Concreto para Pavimentos (NBR 9781/2013)	54
Tabela 13 - Dados de Produção das PPCs com Argamassas Fotocatalíticas	67
Tabela 14 - Medições da Concentração de NO _x para Diferentes Veículos Motores a Diesel.....	71
Tabela 15 - Parâmetros para os Ensaios de Degradação do NO _x	72
Tabela 16 - Fatorial dos Ensaios de Calorimetria	75
Tabela 17 - Fatorial para o Ensaio Resistência à Compressão Simples.....	77
Tabela 18 - Fatorial para o Ensaio de Tração na Flexão	79
Tabela 19 - Fatorial para o Ensaio de Porosimetria	81
Tabela 20 - Características Granulométricas do Pedrisco.....	85
Tabela 21 - Características Físicas e Químicas do TiO ₂	87
Tabela 22 - Características Físicas e Químicas do ZnO.....	89
Tabela 23 - Composição do Cimento Portland	91
Tabela 24 - Características Químicas, Físicas e Mecânicas do Cimento CP II Z-40.	92
Tabela 25 - Quantitativo de materiais da camada superficial das peças	94
Tabela 26 - Grupos de peças nanomodificadas	95

Tabela 27 - Resultado dos Ensaio de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 1 l/min.....	98
Tabela 28 - Resultado dos Ensaio de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 3 l/min.....	99
Tabela 29 - Resultado dos Ensaio de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 5 l/min.....	100
Tabela 30 - Redução da Eficiência das PPCs Produzidas com ZnO em Relação à Degradação das PPCs Produzidas com TiO ₂	102
Tabela 31 - Valores Unitários dos Nanomateriais (em Dólares).....	104
Tabela 32 - Avaliação de Custos entre TiO ₂ e ZnO para o Melhor Caso	106
Tabela 33 - Avaliação de Custos entre TiO ₂ e ZnO para o Pior Caso.....	108
Tabela 34 - Monitoramento das Condições Climáticas do Dia 26/01/2017 (Ensolarado)	131
Tabela 35 - Monitoramento das Condições Climáticas do Dia 26/01/2017 (Nublado)	132
Tabela 36 - Degradação Total de NOx em um Dia Ensolarado (1 l/min, 70 ± 5% UR) para Peças de 9% de TiO ₂	136
Tabela 37 - Degradação Total de NOx em um Dia Nublado (1 l/min, 70 ± 5% UR) para Peças de 9% de TiO ₂	137
Tabela 38 - Degradação Total de NOx em um Dia Ensolarado (1 l/min, 70 ± 5% UR) para Peças de 9% de ZnO.....	139
Tabela 39 - Degradação Total de NOx em um Dia Nublado (1 l/min, 70% UR) para Peças de 9% de ZnO.....	140
Tabela 40 - Degradação Diária das Pistas em Relação a Resolução 415 CONAMA para Taxa de Fluxo de 1 l/min.....	142

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
1.2	OBJETIVOS.....	19
1.2.1	Objetivo geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
1.3	JUSTIFICATIVA.....	20
1.4	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	23
2.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UM MECANISMO PARA DESPOLUIÇÃO DO AR	29
2.2.1	Dióxido de titânio (TiO₂) como semicondutor	35
2.2.2	Óxido de zinco (ZnO) como semicondutor	39
2.3	INFLUÊNCIA DO TiO ₂ E ZnO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS	44
2.4	FOTOCÁTALISE HETEROGÊNEA APLICADA EM PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO (PPCs)	52
2.4.1	Fatores que afetam a eficiência fotocatalítica das PPCs	57
2.4.2	Métodos de laboratório para avaliação da fotocatalise heterogênea em PPCs ..	59
2.5	SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	61
3	METODOLOGIA	63
3.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	65
3.1.1	Agregados	65
3.1.2	Cimento	66
3.1.3	Óxido de zinco e dióxido de titânio	66
3.2	PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE TiO ₂ E ZnO	67

3.3	ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS.....	69
3.4	ETAPA 4: EQUIVALÊNCIA DE EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DAS ARGAMASSAS MODIFICADAS E AVALIAÇÃO DE CUSTO-DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO.....	73
3.5	ETAPA 5: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS.....	75
3.6	ETAPA 6: APLICAÇÃO DOS RESULTADOS.....	82
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	85
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	85
4.1.1	Agregados.....	85
4.1.2	Dióxido de titânio.....	86
4.1.3	Óxido de zinco.....	89
4.1.4	Cimento Portland.....	91
4.2	PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE TiO ₂ E ZnO.....	92
4.3	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS.....	96
4.4	EQUIVALÊNCIA DE EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DAS ARGAMASSAS NANOMODIFICADAS E AVALIAÇÃO DE CUSTO-DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO.....	104
4.5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS.....	109
4.5.1	Ensaio de calorimetria por condução isotérmica.....	109
4.5.2	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	113
4.5.3	Resistência à compressão simples.....	115
4.5.4	Resistência à tração na flexão.....	119
4.5.5	Módulo de elasticidade dinâmico.....	120
4.5.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	122
4.6	APLICAÇÃO DOS RESULTADOS.....	130
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	143

REFERÊNCIAS	145
APÊNDICE	161

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

As emissões de gases poluentes de automóveis de passageiros apresentaram uma melhora em seus índices nas últimas décadas devido às sucessivas intervenções nas legislações acerca do tema. Contudo, se evidencia uma substancial discrepância nos limites de emissão aprovados e nas emissões reais para alguns poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) (O'DRISCOLL *et al.*, 2018).

Genericamente designados de NO_x (NO + NO₂), o monóxido de nitrogênio ou óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) são uns dos gases de maior concentração em áreas urbanas, gerados a partir da combustão em indústrias termoelétricas e veículos. Estes compostos são altamente reativos e, na presença de oxigênio (O₂), o NO acaba gerando NO₂. Por sua vez, o NO₂ irradiado pela luz solar, reage com o oxigênio (O₂) e hidrocarbonetos dando origem ao ozônio (O₃), sendo um dos principais precursores deste poluente na troposfera (COELHO, 2014).

O NO_x é reconhecido como um dos principais contaminantes do ar troposférico graças a sua fácil oxidação por radicais presentes na atmosfera (ex.: radicais hidrocarbônicos). Além disso, desde que o NO₂ se mostrou prejudicial à saúde humana, oferecendo riscos de problemas respiratórios como asma, pneumonia e até mesmo câncer de pulmão, o composto químico foi listado como um poluente crítico pela *Environmental Protection Agency* (EPA), como pode ser observado na Tabela 1. A Tabela 1 ainda apresenta o ozônio como um dos poluentes críticos, o que reforça os efeitos negativos do NO_x à saúde (YUA *et al.*, 2017; EPA, 2017).

Tabela 1 - Poluentes Críticos Atmosféricos

Poluente	Categoria	Tempo Médio de Exposição	Nível de Concentração
Monóxido de Carbono (CO)	Primário	8 horas	9 ppmv
		1 hora	35 ppmv
Chumbo (Pb)	Primário e Secundário	Aprox. 3 meses	0,017 ppmv
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Primário e Secundário	1 ano	0,053 ppmv
Ozônio (O ₃)	Primário e Secundário	8 horas	0,070 ppmv
		1 hora	0,075 ppmv
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Secundária	3 horas	0,5 ppmv

Fonte: EPA (2017).

Os poluentes primários e secundários, respectivamente, oferecem riscos às pessoas de saúde mais delicada e risco ao bem-estar da população, além de danos a animais, construções e vegetação. Segundo a Tabela 1, a exposição média anual ao NO₂ não deve exceder ao limite de nível de concentração de 0,053 ppmv (partes por milhão por volume). Já a exposição ao ozônio (O₃) não deve exceder 0,070 ppmv para um tempo médio de exposição de 8 horas, o que denota o perigo que a exposição a este poluente pode representar à saúde humana (EPA, 2017).

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) realiza o monitoramento diário dos níveis de ozônio na atmosfera. No ano de 2017, o padrão estadual de concentração do poluente (71,31 ppmv, 8 horas de amostragem) foi ultrapassado 28 dias, sem atingir o nível de atenção estadual (101,88 ppmv). Já o padrão da Organização Mundial da Saúde (81,5 ppmv, 1 hora de amostragem) foi ultrapassado em 68 dias. Estes dados reforçam a necessidade de medidas que controlem os níveis de concentração destes poluentes e garantam a qualidade do ar (CETESB, 2017).

A poluição atmosférica é um problema de saúde pública que tem se agravado nas últimas décadas devido ao crescimento populacional e ao rápido processo de industrialização de importantes cidades do Mundo (São Paulo, Pequim, Nova Deli, Londres, Los Angeles, entre outras). Assim, a Comunidade Internacional tomou algumas medidas para que os números das emissões de poluentes futuramente sejam reduzidos, de forma a conter a degradação do meio ambiente (PAULO, 2010).

Em 2015, durante a 21^a Convenção Quadro das Nações Unidas para as Alterações Climáticas (*United Nations Framework Convention on Climate Change – UNFCCC*), realizada

em Paris, foi acordado um documento, entre 195 países integrantes da UNFCCC, com o objetivo central de fortalecer a resposta mundial à ameaça dos impactos causados pelas emissões de poluentes atmosféricos. O Acordo de Paris começa a ter vigência em 2020.

Para alcançar o objetivo almejado pela convenção, os governos apresentaram seus planos e compromissos para a redução dos gases do efeito estufa, baseado na realidade econômica e social de cada nação, através das denominadas Contribuições Nacionalmente Determinadas (*Nationally Determined Contributions – NDC*).

O NDC do Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de poluentes atmosféricos ligados ao efeito estufa em 37% até o ano de 2025 e 43% até o ano de 2030 (ambas em relação ao ano de 2005). Isso corresponde a uma redução estimada de 66% e 75% em termos de emissões de gases por unidade do PIB (intensidade de emissões) até 2025 e 2030, respectivamente.

Já em 2018, na 24^a Convenção (COP24) realizada na cidade de Katowice, Polônia, foram adotadas regras para operacionalizar o Acordo de Paris e sinalizada a necessidade de um aumento na ambição dos planos dos países frente ao problema climático mundial até 2020, baseado no relatório apresentado pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) sobre o aquecimento global de 1,5 °C até esta data. Embora contestada por um grupo de países (Estados Unidos, Rússia, Arábia Saudita e Kuwait), o Banco Mundial anunciou destinar 200 bilhões de dólares ao enfrentamento do problema. O Brasil mostrou resultados positivos ao combate à poluição atmosférica e, na COP24, anunciou que, somente em 2018, houve uma redução de 1,28 bilhão de toneladas de carbono. Mesmo assim, ainda é necessária a adoção de maiores medidas para que as metas estabelecidas pelo país sejam atingidas dentro do prazo estipulado na NDC (BRASIL, 2019).

Diante da problemática da poluição atmosférica e dos acordos mundiais firmados nos últimos anos, o desenvolvimento de técnicas que promovam a degradação de poluentes atmosféricos tem sido motivação e objeto de pesquisas no mundo todo. No que se refere a área da pavimentação, vários estudos, tais como Melo e Trichês (2012), Ballari & Brouwers (2013), Sikkema *et al.* (2015), Liu *et al.* (2015), Wang *et al.* (2016) e Petronella *et al.* (2017), propuseram a degradação de óxidos de nitrogênio (NOx) através da oxidação fotocatalítica avançada incorporando semicondutores nanométricos na superfície do pavimento.

O dióxido de titânio (TiO₂) tem sido o semicondutor mais utilizado na pavimentação fotocatalítica devido suas propriedades, como estabilidade química e não toxicidade, e sua alta capacidade de degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos sob radiação solar UV (ultravioleta) (HAIDER *et al.*, 2017).

Todavia, a utilização do óxido de zinco (ZnO) como um material alternativo ao TiO₂ tem ganhado espaço no cenário da fotocatalise heterogênea. O ZnO apresenta atividade fotocatalítica e estabilidade química. Além disso, possui propriedades antibacterianas, boa condutividade elétrica, elevada mobilidade eletrônica e, comparado ao TiO₂, apresenta menor custo de mercado (SUDRAJAT & BABEL, 2016).

A Tabela 2 apresenta o acréscimo, em porcentagem, nos valores comerciais do semicondutor TiO₂ (anatase) em relação ao ZnO.

Tabela 2 - Diferença no Preço Comercial do TiO₂ em Relação ao ZnO

Fabricante	Preço TiO ₂ (1 Kg) (≥ 10nm) (US\$)	Preço ZnO (1 Kg) (≥10nm) (US\$)	Diferença de Preço do TiO ₂ em Relação ao ZnO (%) (≥ 10nm)	Data da Consulta de Preços
NanoAmor Inc.	220,0	180,0	22,2 % ▲	15 de março de 2019
MKNano	297,0	136,0	118,4 % ▲	
Inframat	180,0	149,0	20,8 % ▲	
NanoMaterial Store	180,0	100,0	80,0 % ▲	
Hutong ¹	1,50	0,95	57,9 % ▲	
Wuhu L.	1,70	0,60	183,3 % ▲	
Chemical ¹				

¹Essas empresas vendem os semicondutores em grande quantidade (toneladas), o que reduz drasticamente o valor do produto, viabilizando a utilização dos mesmos em grande escala. Os outros fabricantes vendem os semicondutores em pequenas quantidades, o que encarece o preço. Para esta pesquisa, foi utilizado os semicondutores provenientes da *Nanoamor Inc.*, pois foi possível adquirir os nanoprodutos em pequena quantidade e com elevada pureza.

Fonte: Elaboração Própria.

A incorporação de semicondutores em argamassas utilizadas como camada superficial de peças pré-moldadas de concreto (PPCs), para uso na pavimentação, mostra-se como uma técnica consagrada na fotodegradação do NO_x, como demonstrado nos estudos de Ballari *et al.* (2010), Chen *et al.* (2011), Melo (2011), Sikkema (2013), Zouzelka & Rathousky (2017) e Yang *et al.* (2018).

O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se na transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) por fótons do espectro solar, especificamente,

da faixa de radiação UV-A. A absorção da energia (fótons) produz buracos de elétrons que são responsáveis pela formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) na superfície do semicondutor. Estes radicais possuem um grande potencial oxidante e são capazes de realizar a degradação de compostos orgânicos e inorgânicos (HAIDER *et al.*, 2017).

Assim, o ZnO aplicado em camadas superficiais de pavimentos fotocatalíticos mostra-se como um material alternativo e promissor à degradação de poluentes atmosféricos. Contudo, ao contrário do TiO_2 , não existe um número expressivo de trabalhos na bibliografia que confirme sua eficiência quanto à despoluição do ar ou sua influência nas propriedades mecânicas de argamassas superficiais para peças pré-moldadas de concreto. Tal fato denota a necessidade de aprofundamento nas avaliações deste material de características promitentes para a aplicação na pavimentação em camada superficial fotocatalítica.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da pesquisa é a comparação da eficiência fotocatalítica e do desempenho mecânico de peças pré-moldadas de concreto produzidas com diferentes teores de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO_2).

1.2.2 Objetivos específicos

- Comparar a eficiência fotocatalítica do ZnO e TiO_2 em diferentes condições ambientais nos ensaios de degradação de NO_x ;
- Comparar o desempenho mecânico de argamassas produzidas com ZnO, TiO_2 e de referência no estado fresco e endurecido;
- Definir o melhor semicondutor (TiO_2 ou ZnO) em termos de custo-desempenho fotocatalítico e mecânico.

1.3 JUSTIFICATIVA

Um dos maiores problemas que a sociedade moderna enfrenta e que ameaça à saúde da população é a poluição atmosférica. Entre os vários poluentes diariamente emitidos ao meio ambiente, os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o ozônio troposférico (O₃) estão entre os mais estudados devido à sua natureza tóxica à saúde humana (HAIDER *et al.*, 2017; ZOUZELKA & RATHOUSKY, 2017).

Atualmente os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam-se como uma excelente alternativa para a descontaminação ambiental. Estes processos baseiam-se na formação de agentes altamente oxidantes denominados radicais hidroxilas (•HO), que podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os POA, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (ARAÚJO *et al.*, 2016) sendo o TiO₂ o semicondutor mais utilizado atualmente.

Nesta perspectiva, o óxido de zinco (ZnO) apresenta-se como uma excelente alternativa ao TiO₂, pois têm excelentes propriedades como fotoestabilidade, alta condutividade, elevado potencial de redução, mobilidade eletrônica, não toxicidade, estabilidade química e, principalmente, baixo custo comercial comparado a outros semicondutores, principalmente ao TiO₂ (QI *et al.*, 2017).

A incorporação de semicondutores em matrizes cimentícias, com o objetivo de produzir pavimentos fotocatalíticos, pode ser muito eficiente no controle da poluição atmosférica graças a abundante presença destes em centros urbanos, contato com fontes poluentes móveis (tráfego de veículos) e fácil exposição à radiação solar.

Neste contexto, alinhada com as iniciativas mundiais frente ao controle de poluentes na atmosfera, a pesquisa propõe o estudo de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticos com adição de ZnO e, assim, contribuir aos avanços tecnológicos relacionados à pavimentação fotocatalítica através da avaliação da eficiência deste semicondutor na degradação dos NO_x.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho foi estruturado, em capítulos, da seguinte forma:

Capítulo 1 – Introdução

Apresenta o tema do trabalho, introduz o assunto da pesquisa, fixa o objetivo geral do estudo e a maneira de obtê-lo através dos objetivos específicos. Ainda, apresenta a justificativa para o desenvolvimento da pesquisa e a sua relevância dentro do cenário da despoluição atmosférica.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

O capítulo aborda a revisão da literatura acerca do tema que embasam o objetivo do trabalho. Apresenta o cenário atual em que o estudo está inserido e salienta os pontos mais relevantes sobre o assunto da pesquisa. O capítulo está dividido em cinco sub-capítulos.

O **sub-capítulo 2.1** contextualiza os problemas relacionados com a poluição atmosférica. O capítulo busca apresentar os principais poluentes atmosféricos e os problemas que as altas concentrações dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e ozônio troposférico (O₃) causam na saúde humana e ao meio ambiente. Ainda é relatada a preocupação mundial e as iniciativas tomadas pela comunidade mundial e pelo Brasil para a melhoria na qualidade do ar das grandes metrópoles.

No **sub-capítulo 2.2** trata dos processos oxidativos avançados (POA), enfatizando a fotocatalise heterogênea como um mecanismo para a poluição atmosférica. O capítulo tem como objetivo explicar o princípio da fotocatalise heterogênea na despoluição do ar, apresentando para isso seus agentes principais (radiação e semicondutor).

O **sub-capítulo 2.3** descreve a influência que TiO₂ e ZnO exercem nas reações cinéticas de hidratação das matrizes cimentícias e o que isso reflete em suas propriedades mecânicas. Ainda, apresenta uma síntese de estudos realizados que propuseram a adição destes materiais em matrizes cimentícias.

O **sub-capítulo 2.4** aborda o estudo da fotocatalise heterogênea aplicada em peças pré-moldadas de concreto (PPCs). O capítulo introduz aos conceitos de pavimentação e fundamenta a utilização de camadas superficiais de argamassa fotocatalítica nestas estruturas para promover a degradação de poluentes atmosféricos.

No **sub-capítulo 2.5** é exibida uma síntese da revisão bibliográfica que aborda os pontos mais importantes para o desenvolvimento desta pesquisa.

Capítulo 3 – Metodologia

Define a metodologia do programa experimental empregada no desenvolvimento da pesquisa, necessária para atingir os objetivos propostos no estudo.

Capítulo 4 – Análise e Discussão de Resultados

Apresenta os resultados do programa experimental proposto e suas respectivas discussões, culminando em algumas conclusões referentes aos objetivos da pesquisa.

Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações

Por fim, o capítulo 5 exhibe as conclusões da pesquisa e recomendações para futuras pesquisas acerca do tema.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição atmosférica tem sido um grande desafio mundial nas últimas décadas. Algumas das maiores cidades do mundo, devido ao seu rápido processo de industrialização, sofrem com severos problemas relacionados à qualidade do ar, como Londres no Reino Unido, Los Angeles nos Estados Unidos e São Paulo no Brasil (FAN *et al*, 2018).

Segundo a Resolução 003/1990 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características que tornem o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, ou danoso aos materiais, fauna e flora (CONAMA, 1990).

A Organização das Nações Unidas (ONU) projeta um crescimento populacional de aproximadamente 2,5 bilhões de pessoas em centros urbanos até 2050, sendo que 90% deste total estará concentrada em países de baixa e média renda (ONU, 2014). A América Latina e o Caribe já sentem o impacto da aceleração da urbanização acompanhado pelo aumento da taxa de motorização, principalmente em países extensos como o México e o Brasil (DE SÁ *et al.*, 2017).

Essa rápida expansão econômica, urbana e industrial dos países desenvolvidos e emergentes conduz à extrema deterioração da qualidade do ar devido à elevada emissão de vários poluentes ao ambiente. Os poluentes originam-se principalmente das atividades industriais e veiculares, sendo a última, responsável por afetar diretamente a qualidade atmosférica de localidades mais específicas (CETESB, 2017).

Os poluentes podem ser divididos em primários e secundários. Os primários são emitidos diretamente por uma fonte, os secundários são formados na atmosfera e se originam de reações químicas entre os poluentes primários e constituintes naturais da atmosfera. Quanto as fontes dos poluentes, pode-se considerar basicamente dois tipos: as fontes fixas, como usinas e indústrias, e as fontes móveis, como os veículos automotores (CETESB, 2017).

Os poluentes atmosféricos são gerados através do consumo de uma variedade de recursos pelas atividades humanas. Os maiores mecanismos causadores da poluição ambiental

estão relacionados com a queima de combustíveis fósseis utilizados na geração de energia e transporte. Tais atividades levam a emissão de poluentes como o dióxido de enxofre (SO₂), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO), o ozônio (O₃) e material particulado (MP) (SHAHADIN *et al.*, 2018).

Sistemas de aquecimentos de edificações, agricultura e incineração de resíduos industriais também são grandes fontes de poluição ambiental. Além disso, mais de 3 bilhões de pessoas em todo o planeta utilizam tecnologias e combustíveis poluentes como biomassa, carvão e querosene para aquecer, cozinhar e iluminar residências, liberando toda fumaça e disseminando agentes poluentes ao exterior (OMS, 2016).

As concentrações de poluentes na atmosfera intensificam os problemas relacionados ao efeito estufa e são uma ameaça à saúde da população mundial.

Foi publicado pelo *The Lancet Commission on Pollution and Health* que no ano de 2015, quase uma a cada seis mortes, cerca de 9 milhões em todo mundo, estava relacionada com a poluição de alguma forma (ar, água, solo, contaminação química ou poluição ocupacional). A quase totalidade deste valor, cerca de 92%, está ligada à população que vive em países de baixa e média renda. A cada quatro mortes, uma ocorreu em países em processo de industrialização acelerado, como Índia, Paquistão, Bangladesh e Madagascar, devido à contaminação principalmente de água e ar. A poluição atmosférica, de longe, foi a maior contribuinte deste número: cerca de 6,5 milhões das mortes tem ligação direta e/ou indireta com a qualidade do ar, e mais da metade destas mortes ocorreram em dois países que apresentam um rápido crescimento econômico e populacional, a China e a Índia (THE LANCET, 2017).

A combinação da poluição exterior e familiar (presa dentro de casa) ocasiona um aumento na mortalidade por AVC (acidente vascular cerebral), doenças cardíacas, doenças pulmonares, câncer e infecções respiratórias agudas. Mais de 80% das pessoas que vivem em áreas urbanas que monitoram os níveis de qualidade do ar estão expostas a níveis abaixo do recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de 10 µg/m³ (THE LANCET, 2017; OMS, 2016).

No Brasil, estima-se que, em 2017, a poluição atmosférica tenha provocado cerca de 11.315 mortes somente na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Este número representa 31 mortes por dia e é cerca de 30% maior do que mortes em decorrência de acidentes no trânsito (7.867 mortes) e, aproximadamente, três vezes maior que as mortes por câncer de mama (3.620 mortes) e quatro vezes para as ocasionadas pela AIDS (2.922 mortes). No País, a poluição é

responsável por 14 mortes a cada 100 mil habitantes (média de 79 mortes por dia) (CETESB, 2017).

Estudos conduzidos na década de 1990, por Gouveia & Fletcher (2000) demonstraram a associação entre a exposição ao NO_x e a mortalidade de idosos em decorrência de problemas respiratórios e circulatórios na RMSP. Recentemente, Costa *et al.* (2017) reafirmam esta associação entre a exposição ao poluente e a mortalidade de idosos através da análise de dados diários do nível de concentração do NO_x da RMSP, entre os anos de 2000 e 2011.

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), maior aglomeração urbana do hemisfério sul, credita-se ao grande volume de tráfego (aproximadamente 630 veículos para cada 1.000 habitantes) os elevados índices de concentração de poluentes nocivos à saúde presentes no ar. As emissões veiculares na RMSP são responsáveis por 40% do material particulado (MP), 97,5% do monóxido de carbono (CO), 79% dos hidrocarbonetos (HC), 67,5% dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e 22% do dióxido de enxofre (SO₂) presente no ar da região (ANDRADE *et al.*, 2012; CETESB, 2015).

O Brasil exibiu um crescimento acelerado da frota nacional de veículos nos últimos anos. No período de 2005 a 2015, saltou de 42 para 90 milhões de veículos, que representa um aumento de 116%. Até novembro de 2017, este valor já ultrapassava 96 milhões (DENATRAN, 2017; CARDOSO *et al.*, 2017).

A emissão de poluentes de veículos automotores pode ocorrer através do escapamento, chamadas emissões diretas, ou ser de natureza evaporativa do combustível. Fatores como a tecnologia do motor, tipo e tempo de uso do veículo, tipo e qualidade do combustível e a manutenção do automóvel, entre outros, podem influenciar em sua maior ou menor emissão (BRASIL, 2011).

Durante o processo da queima do combustível pelo motor, os hidrocarbonetos totais (HC) devem reagir com o oxigênio (O₂), todo o carbono transformar-se em dióxido de carbono (CO₂) e o hidrogênio em H₂O. O nitrogênio presente no ar durante a reação deve, teoricamente, passar pelo motor do veículo sem sofrer nenhuma reação. Porém alguns gases indesejados e de elevado potencial poluidor também são formados (CETESB, 2011).

As emissões formadas a partir do escapamento dos veículos devido à queima do combustível pelo motor são:

- Monóxido de carbono (CO);
- Óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Hidrocarbonetos não-metano (NMHC);
- Aldeídos (RCHO);
- Material particulado (MP);
- Metano (CH₄);
- Dióxido de carbono (CO₂).

Os níveis de concentração destes gases produzidos na queima de combustíveis são considerados indicadores da qualidade do ar no Brasil.

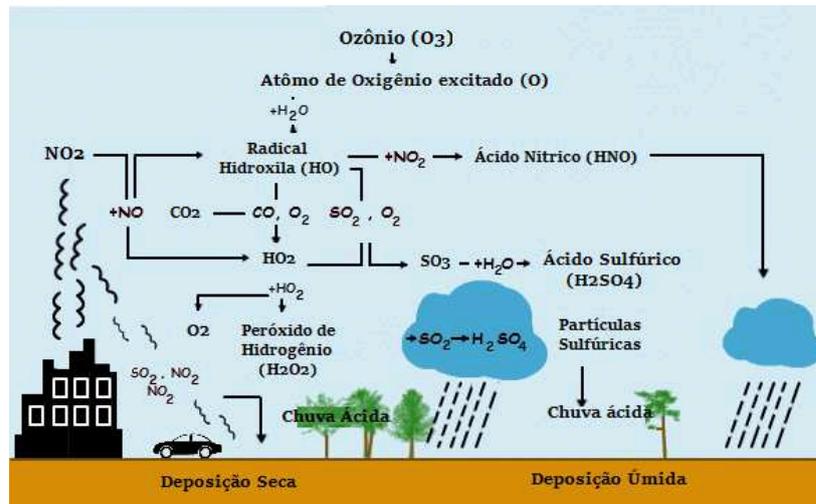
Dentre os poluentes apresentados, destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) que, além de serem responsáveis por fenômenos como a deposição ácida, possibilitam a formação do clorofluorcarbono (CFC), que destrói a camada de ozônio, do dióxido de carbono (CO₂) que contribui para o aquecimento global, e de hidrocarbonetos que possuem em sua constituição compostos cancerígenos conhecidos (CORRÊA & GATTI, 2010).

As elevadas concentrações de NO_x podem representar um grande risco ao meio ambiente e à saúde. Estes gases são corrosivos à pele e a exposição prolongada pode afetar o sistema respiratório e imunológico. Eles podem reagir quimicamente com o ácido nítrico formador de umidade (HNO₃) e produzir o fenômeno da chuva ácida, cuja precipitação pode acarretar em grandes danos as florestas e acidificação de águas superficiais (MAGRAMA, 2016).

A chuva ácida pode ser definida como a água da chuva que apresenta um pH menor que 5,6. As principais causas da ocorrência de chuva ácida são as emissões de origens antropogênicas do NO_x e do SO₂ que, através de reações fotoquímicas, são transformados em ácido sulfúrico (H₂SO₄) e nítrico (HNO₃). Estes compostos ácidos são depositados na terra através de dois diferentes mecanismos: deposição seca e deposição úmida (GBAGUIDI *et al.*, 2018; ONU *et al.*, 2017).

A Figura 1 apresenta a formação da chuva ácida e as reações químicas envolvidas neste processo.

Figura 1 - Composição da Chuva Ácida



Fonte: Adaptado de Edurite (2015).

A chuva ácida resulta das reações do NO_x e SO_2 que são emitidos na atmosfera e transportados pelas correntes de ar com água (H_2O), oxigênio (O_2) e outros componentes químicos atmosféricos. Estas reações produzem compostos ácidos, como o ácido sulfúrico e ácido nítrico. Ao entrar em contato com a umidade presente na atmosfera, estes compostos caem sob forma de chuva, gelo ou névoa (deposição úmida). Em condições ambientais mais secas, estes compostos podem incorporar poeira ou fumaça e, assim, cair no solo em forma sólida (deposição seca).

Além disso, também podem reagir com os compostos orgânicos voláteis (COV) e formar o ozônio troposférico (O_3), que prejudica a capacidade das plantas em absorver o dióxido de carbono, que é o principal causador do efeito estufa.

O ozônio (O_3) é considerado um dos mais importantes gases, tanto na estratosfera como na troposfera. Ele afeta diretamente o equilíbrio radioativo terra-atmosfera e, portanto, o clima (CRACKNELL & VAROTSOS, 2011). O ozônio estratosférico constitui, aproximadamente, 90% da concentração total do gás na atmosfera e, embora apresente uma quantidade muito pequena comparada à de outros gases, protege a vida na terra bloqueando a radiação UV de chegar até a superfície. Já o ozônio troposférico (ao nível da superfície terrestre), cerca de 10% da totalidade do gás na atmosfera, mostra-se prejudicial ao meio ambiente e a saúde (PHANIKUMAR *et al.*, 2017).

Presente nas camadas inferiores da atmosfera, o ozônio troposférico é um poluente secundário pois não é emitido diretamente pelas fontes, produto das reações químicas entre o NO_x e os compostos orgânicos voláteis (COV) em dias com elevados índices de radiação solar. Ocorrem principalmente em áreas urbanas e industriais ou onde existe a propensão da estagnação de massas de ar.

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), o ozônio troposférico é produto da oxidação fotoquímica das emissões veiculares, responsáveis por aproximadamente 97%, 79% e 67% das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x), respectivamente. Os motores a diesel representam mais de 40% do total de NO_x emitido na RMSP (CETESB, 2016, ORLANDO *et al.* 2010).

Em 2016, o monitoramento dos níveis de ozônio na RMSP foi feito diariamente por 22 estações de monitoramento. O padrão estadual de 8 horas de amostragem (71,31 ppmv) foi ultrapassado em 32 dias na RMSP, dentre os quais o nível de atenção estadual (101,88 ppmv) foi atingido em 1 dia, na estação de São Bernardo-Centro. As estações que apresentaram maiores dias de ultrapassagem deste limite foram a de São Bernardo-Centro (16 ultrapassagens), Santo André-Capuava (10 ultrapassagens), Santana (7 ultrapassagens) e IPEN-USP (7 ultrapassagens). Por sua vez, o padrão nacional do CONAMA foi excedido em 76 dias considerando-se todas estações que medem o poluente na RMSP (CETESB, 2016).

Em 2017, o monitoramento dos níveis de ozônio na RMSP foi realizado diariamente em 21 estações distribuídas em 11 UGRHIs (Unidades hidrográficas de gerenciamento de recursos hídricos do Estado de São Paulo). O padrão estadual de 8 horas de amostragem (71,31ppmv) foi ultrapassado em 28 dias. Já o padrão da Organização Mundial da Saúde, de 1 hora de amostragem (81,5 ppmv) foi excedido em 68 dias. (CETESB, 2017).

Neste contexto, a fotocatalise heterogênea mostra-se como uma excelente alternativa no combate à poluição atmosférica de grandes centros urbanos, pois consome e reduz a concentração do NO_x e, conseqüentemente, diminui os níveis de poluentes secundários como o ozônio (O₃), contribuindo também para a mitigação da chuva ácida e do aquecimento global. Muitos trabalhos evidenciam a eficiência da técnica aplicada em diversas áreas da engenharia, como construção civil e pavimentação, através da incorporação de materiais nanométricos principalmente em matrizes cimentícias.

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UM MECANISMO PARA DESPOLUIÇÃO DO AR

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados uma tecnologia limpa pois não há transferência de fase dos poluentes. Sua aplicação no combate aos poluentes tóxicos e persistentes no ambiente é mais efetiva comparada aos processos convencionais de tratamento (SOUZA, 2010; MOREIRA, 2015).

Nos últimos anos, os POA ganharam destaque em estudos e desenvolvimento de tecnologias sustentáveis por apresentarem-se como uma excelente alternativa para a remoção de poluentes atmosféricos. A degradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos tóxicos presentes na atmosfera ocorre através de reações químicas de compostos com elevado potencial oxidativo (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Entre estes compostos, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) apresentam um elevado potencial de oxidação e uma baixa seletividade, o que lhe assegura a capacidade de degradar a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos. A Tabela 3 exhibe o potencial de oxidação desses radicais e de outras substâncias (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Tabela 3 - Potencial de Oxidação de Substâncias

Substância/Composto	Potencial de Oxidação (Volts)
Radical Hidroxila $\bullet\text{OH}$	+2,80
Ozônio	+2,07
Peróxido de Hidrogênio	+1,79
Permanganato	+1,70
Hipoclorito	+1,49
Cloro	+1,36
Dióxido de Cloro	+1,27
Óxido Molecular	+1,23

Fonte: Lobo & Ried (2008).

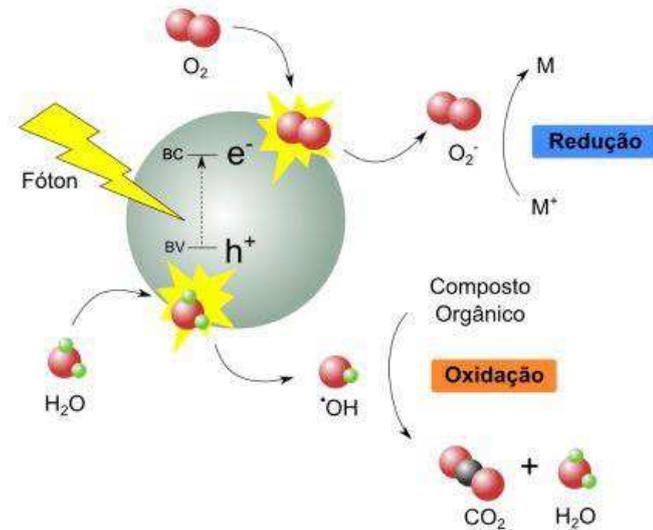
As reações químicas do processo envolvem a geração e consumo de um componente de alta reatividade e poder oxidante, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possuem a capacidade de oxidar substâncias orgânicas e inorgânicas dispersas no ar, reduzindo assim a concentração de vários contaminantes atmosféricos. Entre as maneiras de gerar estes radicais, destacam-se os meios fotoquímicos, através da combinação de radiação ultravioleta (UV) com um semicondutor, como o óxido de zinco (ZnO) ou o dióxido de titânio (TiO_2), no processo conhecido como fotocatalise heterogênea (BORGES *et al.*, 2016).

A fotocatalise heterogênea mostra-se como uma eficiente tecnologia na degradação de poluentes atmosféricos, demonstrado pelos resultados expressivos obtidos em muitas pesquisas conduzidas sobre o tema, como Hüsken *et al.* (2009), Yu & Brouwers (2009), Melo & Trichês (2012), Melo *et al.* (2012), Spiesz *et al.* (2016) e Guo *et al.* (2017).

Nakata & Fujishima (2012) ressaltam que houve um aumento no desenvolvimento de pesquisas envolvendo a fotocatalise heterogênea nos últimos anos, visto a ampla variedade de aplicações e produtos em diferentes setores, principalmente relacionados à energia e meio ambiente.

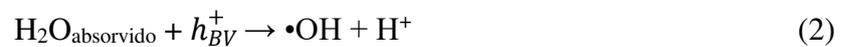
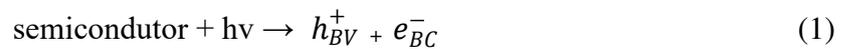
O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se na ativação de um semicondutor (ex.: ZnO e TiO_2) através da luz solar ou artificial. Durante o processo, lacunas (h^+_{BV}) são formadas na banda de valência (BV) do semicondutor enquanto elétrons (e^-_{BC}) são promovidos à banda de condução (BC) devido a absorção de fótons com energias superior à de *band gap*, que se refere a energia necessária para a transição de elétrons entre as bandas de valência e condução. Ocorre, assim, a formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), a partir da absorção de moléculas de água presentes na superfície do semicondutor, que são responsáveis pela decomposição de poluentes orgânicos e inorgânicos devido ao seu alto teor oxidante (CHONG *et al.*, 2010; MELO, 2011; SILVA, 2013; HERMES, 2014). A Figura 2 ilustra as reações da fotocatalise heterogênea.

Figura 2 - Fotocatálise Heterogênea



Fonte: Hermes (2014).

As Equações de 1 a 3 apresentam as reações que ocorrem durante a fotoativação do semicondutor e a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).



Melo (2011) relembra que o mecanismo de degradação durante o processo não ocorre unicamente pelo radical hidroxila, mas também por outros compostos derivados do oxigênio, como o $\text{HO}_2\bullet$ e o $\text{O}_2\bullet^-$ e formados pela captura de elétrons fotogerados (Equação 4 e 5).

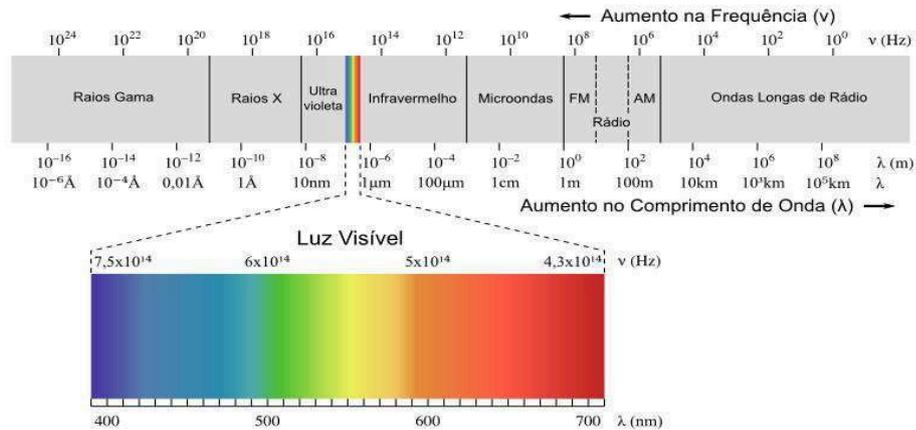


As reações fotocatalíticas heterogêneas são processos complexos que ocorrem na presença de dois principais agentes: a radiação solar ou artificial e o semicondutor.

A radiação solar pode ser descrita como a radiação eletromagnética emitida pelo Sol e que atinge a superfície terrestre. A Figura 3 mostra o espectro magnético, que é o intervalo

completo da radiação eletromagnética e reúne radiações com diferentes comprimentos de onda, tais como a radiação ultravioleta, o espectro visível e os raios infravermelhos.

Figura 3 - Espectro Eletromagnético



Fonte: Dan (2010).

O espectro solar é formado pela radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda entre 100 a 400 nm, pelo espectro visível, entre 400 a 800 nm, e pelo infravermelho que tem comprimentos de ondas maiores que 820 nm (SILVA, 2016).

Conforme Cavalcante (2005), as faixas de radiação UV-A e UV-C são as mais utilizadas para aplicações ambientais. A radiação UV-A possui emissão com comprimentos de onda entre 320 a 400 nm (radiação de ondas longas) e é empregada nos processos de fotocatalise heterogênea. Por sua vez, a radiação UV-C (radiação de ondas curtas) está normalmente relacionada aos processos de descontaminação de meio aquosos e possui comprimentos de onda entre 100 a 280 nm.

Assim, a luz solar torna-se muito atrativa aos processos de fotocatalise heterogênea como fonte de radiação de um semicondutor, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que incide na superfície da Terra (FERREIRA, 2005).

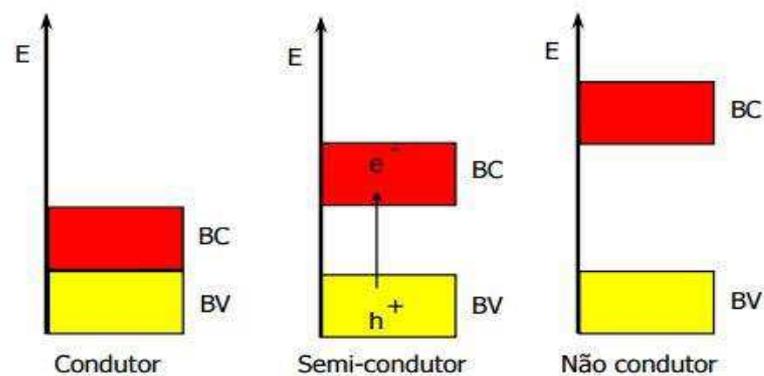
Quanto aos semicondutores, existem vários que estão sendo empregados atualmente nos processos de fotocatalise, tais como: dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), sulfeto de cádmio (CdS), trióxido de tungstênio (WO₃), óxido de ferro (Fe₂O₃), sulfeto de zinco (ZnS), entre outros (FELTRIN, 2010; NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

De acordo com Teixeira & Jardim (2004), os semicondutores distinguem-se dos condutores e dos não condutores pelas características da descontinuidade energética (*band gap*)

entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) dos materiais. Nos condutores, não há separação entre as bandas e os níveis de energia são contínuos. Já os semicondutores apresentam uma descontinuidade energética entre as bandas. Em condições específicas, elétrons podem superar esta descontinuidade e serem promovidos de banda, produzindo um par de elétron (e^-)/lacuna (h^+) e, conseqüentemente, gerar condutividade elétrica. Por sua vez, os não condutores apresentam uma descontinuidade de energia muito grande entre as bandas. Por esse motivo, não é possível que elétrons sejam promovidos de banda.

A Figura 4 apresenta de forma esquemática a diferença entre os materiais classificados como condutores, semicondutores e não condutores.

Figura 4 - Materiais Condutores, Semicondutores e Não Condutores



Fonte: Teixeira & Jardim (2004).

A Tabela 4 relaciona alguns semicondutores com suas respectivas energias de *band gap* (E_g) e comprimentos de ondas (λ) para ativação.

Tabela 4 - Valores de *Band gap* e Comprimento de Onda dos Semicondutores

Semicondutor	E_g (eV)	λ (nm)
Si	1,1	1127
TiO ₂ (Rutilo)	3,0	413
WO ₃	2,7	459
ZnS	3,7	335
SnO ₂	3,5	354
Fe ₂ O ₃	2,2	564
ZnO	3,4	365
TiO₂ (Anatase)	3,2	388
CdS	2,4	517
SrTiO ₃	3,4	365
Fe ₂ O ₃	3,1	400
WSe ₂	1,2	1033

Fonte: Adaptado de Feltrin (2010)

Conforme se observa na Tabela 4, o ZnO e o TiO₂ apresentam propriedades energéticas muito similares. O *band gap* do ZnO é 3,4 eV e do TiO₂ é 3,2 eV, assim como o comprimento de onda para a ativação, que para o ZnO é 365 nm e para o TiO₂ é 388 nm (FELTRIN, 2010).

O comprimento de onda (λ) para a ativação destes catalisadores pode ser obtido através da equação de Planck, apresentada na Equação 6.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_g} \quad (6)$$

Onde:

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s);

E_g é a energia de ativação do semicondutor (eV).

Os semicondutores precisam reunir características que garantam sua eficiência e estabilidade em diferentes condições reacionais e capacidade de continuar plenamente ativo sob

situações de repetido uso. Para isso, devem apresentar propriedades como resistência à corrosão, fotoestabilidade e estabilidade química. Além disso, a não toxicidade e o baixo custo são importantes fatores que viabilizam o uso destes materiais na fotocatalise heterogênea (CHALESHTORI *et al.*, 2013).

Entre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é usualmente o mais empregado na fotocatalise heterogênea por possuir todas as propriedades anteriormente citadas. Além disso, o TiO_2 é um semicondutor altamente eficiente na degradação de resíduos de alto potencial poluidor atmosférico, além de materiais orgânicos, inorgânicos e metais pesados (SILVA, 2016).

O óxido de zinco (ZnO) também pode apresentar-se como alternativa como semicondutor na fotocatalise heterogênea. O ZnO possui propriedades semelhantes ao TiO_2 e energia de *band gap* de 3,4 eV, isto é, sua ativação ocorre dentro da faixa de radiação UV-A. Algumas de suas propriedades são a não toxicidade, estabilidade química, alto poder oxidante e baixo custo. Além disso, pode gerar íons de hidroxila mais eficientemente do que o TiO_2 (FELTRIN, 2010; GOUVEA *et al.* 2000).

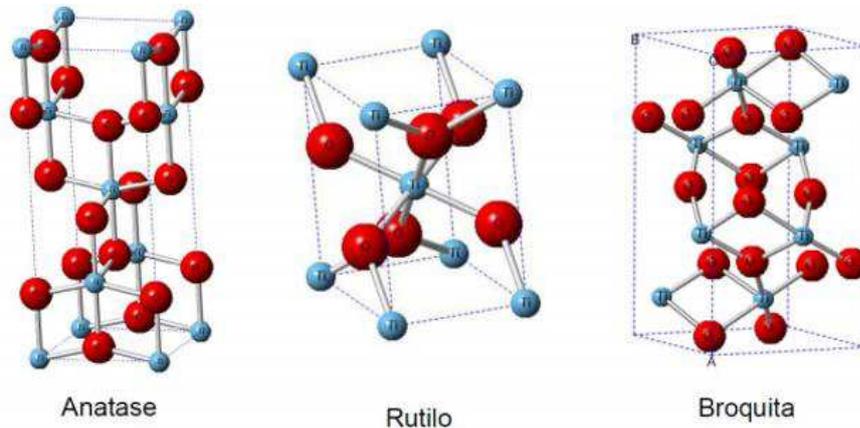
2.2.1 Dióxido de titânio (TiO_2) como semicondutor

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta-se em três formas polimórficas mais comuns: anatase, rutilo e brokita. A fase brokita não é empregada em processos de fotocatalise devido a sua estrutura metaestável. Em sua fase anatase, o TiO_2 possui uma maior reatividade fotônica do que em sua fase rutilo. A deficiência fotocatalítica do rutilo pode ser creditada a forma e velocidade que ocorrem as recombinações dos pares lacuna-elétron e também ao tamanho do cristalito (Li *et al.*, 2015).

Em suas diferentes fases cristalinas, o TiO_2 apresenta uma configuração estrutural octaédrica, onde os átomos de titânio Ti^{4+} estão coordenadamente ligados a seis átomos de oxigênio O^{2-} . A fase anatase possui os octaedros compartilhando os vértices (tipo bipiramidal), formando uma estrutura tetragonal. A fase rutilo apresenta o compartilhamento das arestas (tipo prismática) e também formação de uma estrutura tetragonal, sendo que cada octaedro se encontra em contato com outros dez octaedros vizinhos. Na anatase o contato ocorre com 8 vizinhos. Por fim, a fase brokita exhibe o compartilhamento das arestas e vértices formando uma

estrutura ortorrômbica (PELAEZ *et al.*, 2012). As diferentes estruturas das fases do TiO_2 são apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas Cristalinas das Fases (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Broquita do TiO_2



Fonte: Machado (2016)

Além das estruturas cristalinas anatase, rutilo e broquita do TiO_2 , outras configurações estruturais são possíveis através da sintetização em condições específicas. O cotunnite é um material policristalino extremamente duro e é obtido através de altas pressões. A fase srilankite (TiO_2 -II), também obtida em condições de altas pressões, possui uma estrutura ortorrômbica e elevada densidade. As fases anatase e rutilo, submetidas a pressões elevadas, podem ser convertidas em TiO_2 -II (DUBROVINSK *et al.*, 2001; PAN *et al.*, 2004 apud MALUF, 2016).

Para emprego na fotocatalise heterogênea, a forma anatase do TiO_2 geralmente é escolhida por ser o polimorfo mais ativo. Sua maior efetividade está associada ao maior grau de hidroxilação e por apresentar uma maior área superficial e densidade de sítios ativos responsáveis pela absorção de radiação solar (HERMANN, 2005).

A Tabela 5 exibe um resumo de estudos realizados com a utilização do TiO_2 como semicondutor nos processos de fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes em meio atmosférico e aquoso, o que evidencia sua eficiência e versatilidade de aplicação.

Tabela 5 - Síntese de Estudos Utilizando TiO₂ para Degradação de Poluentes

Autor	TiO₂ (Estrutura/% de Incorporação)	Material	Poluente	Adição	Resultados Obtidos
Poon & Cheung (2007)	Anatase 2, 4, 6, 8 e 10%	Argamassa (Cimento Portland)	NOx	Massa	Adição de 10% de TiO ₂ foi até 57% mais eficiente na degradação do que a adição de 2%.
Melo (2011)	Anatase e Rutilo 3, 6 e 10%	Argamassa (Cimento Portland)	NOx	Massa	45 a 95% de degradação dependendo do tipo e % de TiO ₂ .
Melo & Trichês (2012)	Anatase e Rutilo 3, 6 e 10%	Argamassa (Cimento Portland)	NOx	Massa	95% de degradação em laboratório.
Melo <i>et al.</i> (2012)	Anatase e Rutilo 3, 6 e 10%	Argamassa (Cimento Portland)	NOx	Massa	Perda de eficiência de 79 a 86% em campo (12 meses).
Carneiro <i>et al.</i> (2013)	Anatase e Rutilo 3 e 6%; 4 e 10 g/L	Mistura Asfáltica	Azul de Metileno	Volume Aspersão	45% de degradação com 6% de adição (volume). 60% de degradação com 10 g/L de adição (Solução).

Liu <i>et al.</i> (2013)	Anatase. Adição não descrita.	Mistura Asfáltica + borracha	NOx	Massa	Até 90% de degradação.
					38% de degradação em laboratório.
Ballari & Brouwers (2013)	Anatase 0,59%	Argamassa (Cimento Portland)	NOx	Massa	28% de degradação em campo. Chegando a 48% em dias de baixa umidade e alta radiação
Seo & Yun (2017)	Mistura de Anatase (85%) e Rutilo (15%) – 1, 2, 5 e 10%	Argamassa (Cimento Portland) (ensaio em condições seca e úmida)	NOx	Massa	Em condições de baixa umidade (seca), a adição de 5% degradou 46% do poluente.
Loh <i>et al.</i> (2018)	Anatase 4%	Argamassa (Cimento Portland)	Azul de Metileno	Volume	100% de degradação em 9 horas de ensaio.

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados das pesquisas apresentadas na Tabela 5 comprovam a eficiência do semicondutor na degradação de NOx. Ainda, é possível concluir que maiores teores de incorporação tendem a produzir melhores resultados, e que diferentes condições ambientais (ex.: umidade relativa do ar), assim como o método de incorporação na matriz cimentícia, afetam diretamente sua eficiência. As condições ambientais, aliada às variáveis inerentes à sua aplicação em campo, causam a redução da capacidade de degradação de poluentes pelo semicondutor.

2.2.2 Óxido de zinco (ZnO) como semicondutor

O zinco (Zn) é um elemento químico pertencente ao grupo dos metais, de cor branco-azulada, número atômico 30 e massa atômica igual a 65,38 u. (MME, 2010). Juntamente com o chumbo, é o metal não-ferroso mais utilizado no mundo, atrás apenas do alumínio e do cobre. A *International Lead and Zinc Study Group* (ILZSG) fornece informações sobre sua produção e uso dos últimos anos, em escala mundial.

A Tabela 6 exibe os valores de 2012 a 2016, além de um comparativo dos dados dos quatro primeiros meses de 2016 e 2017.

Tabela 6 - Fornecimento e Uso Mundial do Zinco Refinado

(10 ³ Ton/ano)	2012	2013	2014	2015	2016	2016	
						2017	Jan - Abr
Produção nas Minas	12892	13045	13499	13581	12837	3978	4269
Produção do Metal	12607	13004	13485	13651	13711	4423	4494
Uso do Metal	12378	13160	13735	13462	13856	4443	4606

Fonte: ILZSG (2017).

A Votorantim Metais é a única produtora de zinco no Brasil. A produção interna explora as minas de Morro do Agudo e Vazante, localizadas em Minas Gerais, que são responsáveis pelos concentrados de sulfetados e silicatados do metal, abastecendo as plantas metalúrgicas de Juiz de Fora (MG) e Três Marias (MG). A mina de Vazante é a maior reserva brasileira de zinco (DNPM, 2014).

A última atualização de dados referentes à produção e reserva brasileira de zinco, realizada pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM), foi publicada em 2017. O Brasil produziu, aproximadamente, 152.000 toneladas de zinco e sua reserva está estimada em 1.780.000 toneladas.

A Tabela 7 apresenta os países com as maiores reservas e produção do mineral no Mundo.

Tabela 7 - Produção e Reserva de Zinco

País	Produção (10 ³ ton)			Reserva Total dos Países (10 ³ ton)
	2015	2016	2017	
Austrália	1.600	850	1.000	64.000
China	4.300	4.500	5.100	41.000
Peru	1.420	1.300	1.400	28.000
México	680	710	680	20.000
Cazaquistão	339	340	360	13.000
Estados Unidos	825	780	730	9.700
Índia	821	650	1.300	11.000
Canadá	277	310	340	5.400
Bolívia	440	460	500	4.800

Fonte: USGS (2018).

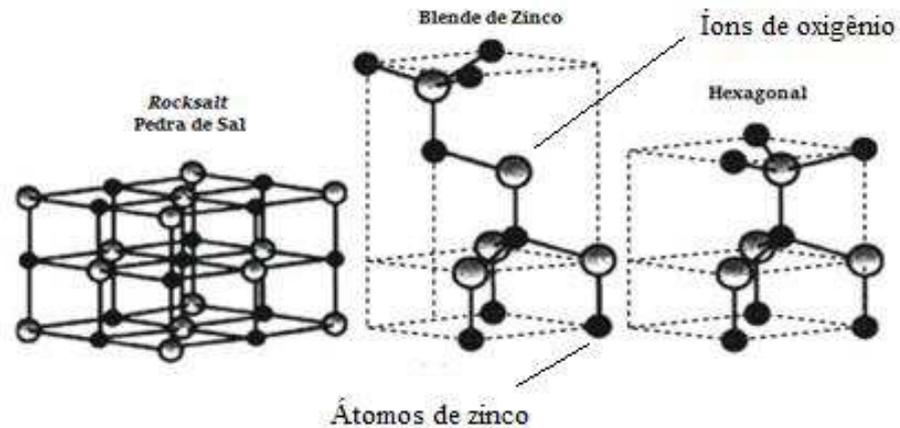
O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico cristalino de coloração branca a branca-amarelado e pulverulento. Produzido a partir da calcinação e sintetização de precursores como o sulfato de zinco (ZnS), é considerado um semicondutor promissor com inúmeras possibilidades de aplicação prática. Deve-se isso as suas excelentes propriedades, como alta condutividade térmica, grande mobilidade eletrônica, distância entre as bandas relativamente ampla (3,4 eV) em temperatura ambiente e elevada energia de ligação de excitação (60 meV) (ANTA *et al.*, 2012; FARRUKHA *et al.*, 2012).

Outras propriedades do material, como a estabilidade química, elevado coeficiente de acoplamento eletroquímico, ampla faixa de absorção de radiação e fotoestabilidade, explicam o motivo pelo qual o ZnO tem sido estudado em pesquisas sobre fotocatalise heterogênea e degradação de poluentes (SEGETS *et al.*, 2009; SUDRAJAT & BABEL, 2016).

Zhang *et al.* (2011) relatam que, através da utilização de pequenas quantidades do semicondutor, pode-se obter uma forte atividade fotocatalítica, semelhante à observada em outros semicondutores inorgânicos (ex.: TiO₂). Além disso, possui um menor custo, propriedades não tóxicas e antibacterianas graças a sua estabilidade, mesmo em condições severas de exposição e inocuidade à humanos e animais.

Suas estruturas cristalinas mais comuns são a hexagonal, blende de zinco e, ocasionalmente, *rocksalt* (pedra de sal) (SIRELKHATIM *et al.*, 2015). A Figura 6 exhibe as estruturas cristalinas do ZnO. Os átomos de zinco (Zn) são representados pelos círculos pretos e os íons de oxigênio (O) pelos íons metade preto e metade cinza.

Figura 6 - Estruturas Cristalinas do ZnO



Fonte: SIRELKHATIM (2015)

A estrutura hexagonal do ZnO apresenta um espaçamento de rede $a = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm, com uma razão $a/c = 1,6$ que é muito próxima do valor ideal para células hexagonais ($a/c = 1,633$). Cada átomo tetraédrico de Zn é rodeado por quatro átomos de O (e vice-versa). Além disso, a estrutura possui estabilidade termodinâmica em temperatura ambiente e usualmente é ilustrado como uma série planos alternados de íons de Zn e O dispostos ao longo do eixo C (GEORGE, 2009; MOEZZI, 2012).

O óxido de zinco (ZnO) ocorre em uma variedade muito rica de estruturas e uma vasta gama de propriedades. Entre os métodos utilizados para sua produção, destacam-se os processos metalúrgicos (direto e indireto) e químicos (mecânico-químico, precipitação controlada, sol-gel e hidrotermal). Através destes, é possível obter o material em diferentes tamanhos, formas e estruturas espaciais (RADZIMSKA & JESIONOWSKI, 2014).

A Tabela 8 resume as principais características dos processos metalúrgicos e químicos para a fabricação do ZnO.

Tabela 8 - Processos de Fabricação do ZnO

Processos Metalúrgicos		Processos Químicos	
Tipo	Características	Tipo	Características
Direto	O ZnO produzido é do tipo A, segundo classificação da ISO 9298 (2010). Aquecimento de carvão e oxidação do vapor de Zn em um reator. O ZnO resultante contém impurezas (outros metais originados do minério de Zn). Estruturas das partículas principalmente do tipo esferoidal e agulha.	Mecânico-Químico	Método simples e barato, utilizado para a produção em grande escalada do ZnO. O processo envolve a moagem a seco de alta energia do minério de Zn, que desencadeia uma reação de impactos entre aglomerados de pó de Zn, e a adição de um diluente (como o NaCl) para promover a separação das nanopartículas.
Indireto	O ZnO produzido é do tipo B, segundo classificação da ISO 9298 (2010). Derretimento do minério de zinco em forno e vaporização a 910 °C. O material produzido consiste em aglomerados de partículas de tamanhos menores que 0,1 µm. A forma predominante é a esferoidal e apresenta maior pureza que o tipo A.	Precipitação Controlada	Amplamente utilizado pois permite um maior controle nas propriedades do produto final. Baseia-se na redução rápida e espontânea de uma solução de sal de zinco, através de um agente redutor que bloqueia o crescimento de partículas com dimensões específicas, e da precipitação de um precursor do ZnO contido na solução.
		Sol-Gel	Muito utilizado em pesquisas na área da ciência dos materiais devido a sua simplicidade, baixo custo, repetibilidade e condições de sínteses que permitem a modificação superficial do ZnO. Pelo método é possível controlar e aprimorar algumas propriedades do material, o que permite sua aplicação em diferentes áreas que usam nanotecnologia.
		Hidrotermal	Técnica simples e que não causa nenhum dano ao meio ambiente. A síntese hidrotermal ocorre com emprego de uma autoclave, onde o substrato é aquecido a uma temperatura de 100 a 300 °C por vários dias. Esse aquecimento, seguido de um resfriamento, produz núcleos cristalinos de diversas formas e dimensões, de elevado grau de cristalinidade e alta pureza.

Fonte: Adaptado de RADZIMSKA & JESIONOWSKI (2014); PYSKLO *et al.* (2007); MAHMUD *et al.* (2003); TSUZUKI & MCCORNICK (2004)

A fotocatalise heterogênea utilizando o ZnO como semicondutor vem sendo empregada principalmente na descontaminação de meios aquosos. A contaminação do meio corre principalmente pelas indústrias farmacêuticas, têxteis e efluentes domésticos. No que concerne a despoluição do ar, principalmente aplicados às matrizes cimentícias, a bibliografia atualmente disponível não contempla trabalhos que relatem a eficiência do ZnO na degradação de poluentes atmosféricos como os óxidos de nitrogênio. A Tabela 9 apresenta um resumo de trabalhos que aplicaram o ZnO como semicondutor na degradação de poluentes.

Tabela 9 - Síntese de Estudos Utilizando ZnO Para Degradação de Poluentes

Autor	Método de Incorporação	Material	Poluente	Resultados
Hermes <i>et al.</i> (2011)	4 tipos de ZnO: 1 comercial e 3 preparados em laboratório pelo método de precipitação	Meio Aquoso	Rosuvastina	O ZnO produzido por precipitação ácida de acetato de zinco e ácido oxálico mostrou maior fotoatividade, indicando ser promissor a modificações (ex.: dopagem com nitrogênio)
Burger <i>et al.</i> (2011)	Filmes de ZnO em diferentes substratos. Concentração de 0,020 mol e Zn(NO ₃) ₆ H ₂ O	Solução em Meio Aquoso	Azul de Metileno (AM)	Maior degradação ocorreu nos filmes com menores quantidades de defeitos (ex.: vacância de oxigênio). Os defeitos são centros de recombinação que levam a um menor tempo de vida do par (buraco/elétron) e causam a diminuição da produção de •OH.
Akyol <i>et al.</i> (2014)	ZnO e TiO ₂ com concentrações variando de 0,5 a 3,5 g/L	Suspensão em Meio Aquoso	Remazol Vermelho	O ZnO mostrou-se mais eficiente do que o TiO ₂ . Elevados pH do meio ($\pm 9,0$) aumentam esta eficiência pois a superfície do ZnO é carregada por íons absorvidos de •OH ⁻ , favorecendo a formação de •OH.
Lima <i>et al.</i> (2014)	0,1 a 0,4 % de ZnO	Suspensão em Meio Aquoso	Cassafix CA-3R	A partir de 0,2% de adição a redução do corante atingiu aprox. 90%. Quanto maior a radiação, maior a eficiência fotocatalítica.

Souza (2014)	Placa de ZnO com 100 μm de espessura	Meio Aquoso	Chorume percolado de aterro sanitário. COT (Carbono Orgânico Total)	A placa apresentou 28% de degradação de COT em um período de 14 horas.
Navale <i>et al.</i> (2015)	40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$	Meio Aquoso	Bactéria <i>Staphylococcus Aureus</i>	O aumento da concentração de ZnO, de 40 para 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$, gerou um aumento de 75% na degradação e inibição do crescimento da bactéria.
Ferreira (2016)	1 g/L (água destilada + ZnO) 1 g/L (ZnO) + 4 g/L (TiO ₂) + água destilada	Aspersão de Solução em Mistura Asfáltica	Rodamina B	ZnO + TiO ₂ obtiveram 69% de degradação do poluente em 24 horas. O ZnO obteve cerca de 58% de degradação.

Fonte: Elaboração Própria.

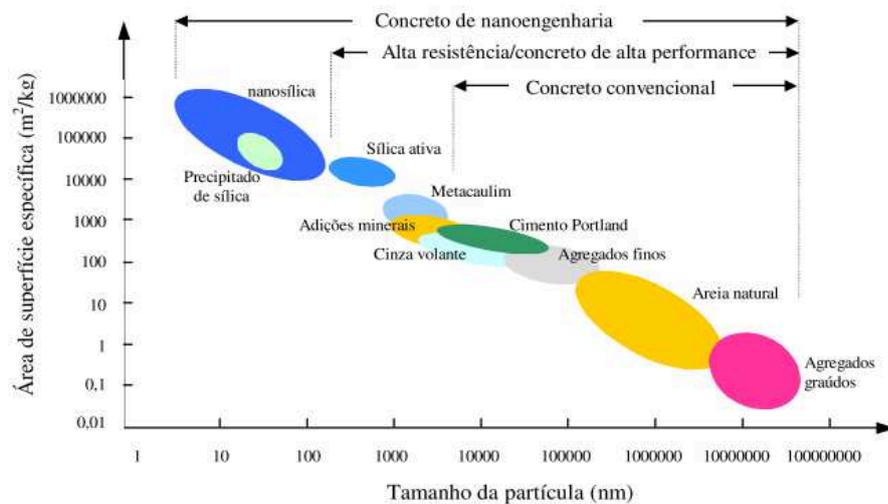
Atualmente, como sugere a Tabela 9, existem inúmeras pesquisas sobre fotocatalise heterogênea com utilização do ZnO empregadas na descontaminação de meios aquosos. Os resultados obtidos mostram sua eficiência neste tipo de aplicação e também sua superioridade quando comparado com outros semicondutores (até mesmo o TiO₂). Contudo, há carência de dados sobre a sua aplicação frente à poluentes atmosféricos e incorporação em matrizes cimentícias. Devido a isso, a configuração deste cenário inexplorado dentro da fotocatalise heterogênea é a motivação desta pesquisa, que busca avaliar o desempenho desse material na degradação dos NO_x e sua influência no comportamento mecânico da matriz cimentícia.

2.3 INFLUÊNCIA DO TiO₂ E ZnO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATRIZES CIMENTÍCIAS

Os adventos no campo da nanotecnologia possibilitaram o controle das propriedades dos materiais através da manipulação molecular. Vários materiais apresentam grande potencial de aplicação na engenharia civil, principalmente em argamassas e concretos. A incorporação de nanomateriais como o ZnO e o TiO₂ em compósitos cimentícios podem promover, além de propriedades fotocatalíticas, reforço microestrutural e modificações em propriedades mecânicas.

Nanomateriais apresentam uma grande área superficial em relação aos materiais comumente utilizados. Essa característica é a responsável pelas mudanças nas propriedades mecânicas em relação as adições convencionais em materiais cimentícios, tanto no estado fresco como no endurecido. A Figura 7 relaciona o tamanho e a área superficial da partícula de vários materiais utilizados na produção de argamassas e concretos.

Figura 7 - Relação do Tamanho e Área Superficial de Partículas



Fonte: Solobev & Gutiérrez (2005).

De acordo com Kim *et al.* (2013), durante a hidratação do cimento, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) compreende cerca de 67% do produto total de hidratação e é responsável por suas características mecânicas. O produto oriundo da hidratação do cimento pode ser alterado através da incorporação de nanomateriais. Além disso, a região de transição da interface agregado-pasta de cimento hidratada, zona mais frágil do concreto, pode ser minimizada através destas incorporações na composição do concreto.

O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é o principal produto da hidratação do cimento. A maior concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é atingida na fase líquida da mistura durante um estágio inerte da hidratação do cimento. Neste estágio, as adições de nanomateriais como a nano-sílica (SiO_2), podem reagir de forma rápida com os hidróxidos para a formação de compostos C-S-H adicionais (SINGH *et al.*, 2013).

Similar a SiO_2 , o TiO_2 também pode aumentar a velocidade das reações com os hidróxidos de cálcio e, conseqüentemente, produzir mais C-S-H, principalmente nas primeiras

idades do concreto, embora este não apresente nenhuma atividade pozolânica. A influência benéfica ocasionada nas propriedades de argamassas e concretos deve-se ao efeito fíler produzido, isto é, o preenchimento dos poros das matrizes cimentícias, garantindo a densificação microestrutural e maior empacotamento da mistura. Isso se traduz em maiores valores de resistência à compressão e à tração na flexão. Por sua vez, a adição de pequenas quantidades de ZnO pode fortemente retardar o tempo de pega, diminuir a fluidez de matrizes cimentícias e influenciar na resistência à compressão em idades avançadas destes materiais (NAZARI & RIAHI, 2010; LIU *et al.* 2015).

O controle dos parâmetros reológicos é muito importante para a produção e qualidade de argamassas e concretos, pois no estado fresco mostram-se como um material fluído e seu comportamento reológico influencia em seu processamento. A reologia estuda a deformação e o fluxo de materiais, relacionando entre si as tensões de cisalhamento, taxa de cisalhamento e tempo (RAMACHANDRAN & BEAUDOIN, 2001; GAMBHIR, 2004).

Nas matrizes cimentícias, as interações entre as partículas dependem da sua forma, granulometria, características de superfície e concentração. O aumento gradual dos parâmetros reológicos (ex.: viscosidade) pode estar relacionado com a redução da água no sistema, formação dos produtos de hidratação, formação da estrutura tridimensional e adição de partículas ultrafinas. Assim, pode-se dizer que o comportamento reológico das pastas de cimento é muito complexo e dependente de vários fatores físicos (relação água/cimento, forma e tamanho das partículas do cimento), químicos e mineralógicos (composição do cimento, modificações estruturais durante a hidratação, presença de aditivos, etc.), além de instrumentação e execução (BANFILL, 2003; PAPO & PIANI, 2004).

Nanomateriais, como o nano TiO_2 , podem melhorar propriedades como resistência à compressão, tração na flexão e durabilidade. Além disso, o seu uso possibilita a fabricação de cimentos com menores teores de clínquer sem nenhum prejuízo quanto ao desempenho mecânico e demais propriedades, garantindo maior sustentabilidade e conservação de recursos naturais (SHEKARI & RAZZAGHI, 2011; SINGH *et al.*, 2013; ALEEM *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2016).

A combinação de melhorias mecânicas e propriedades fotocatalíticas em superfícies de concreto e argamassas das construções, devido a adição de TiO_2 e ZnO, garantem a degradação de compostos orgânicos e inorgânicos do meio ambiente, como os óxidos de nitrogênio (NO_x), e o satisfatório desempenho dessas estruturas. Neste sentido, a aplicação dos

princípios da fotocatalise heterogênea na pavimentação urbana mostra-se como uma técnica viável e simples para a redução dos poluentes atmosféricos.

A Tabela 10 sintetiza alguns resultados obtidos por pesquisas disponíveis na bibliografia quanto à incorporação de ZnO em matrizes cimentícias.

Tabela 10 - Síntese de Estudos Utilizando ZnO para Modificação de Propriedades Mecânicas em Matrizes Cimentícias

Autor	Propriedades Avaliadas	ZnO (%)	Cura (dias)	Resultados Obtidos
Langaro <i>et al.</i> (2010)	Tempo de Pega	1, 5, 10 e 15%	7 e 28	▲ início e fim da pega. A % não influenciou.
	Compressão	1, 5 e 10%	7 e 28	▲ resistência aos 28 dias com 5% de adição.
Arefi & Zarchi (2012)	Tempo de Pega	0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1%	7 e 28	▼ início e fim da pega para todas adições.
	Compressão	0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1%	7 e 28	▲ resistência aos 7 dias com 0,5% de adição. O aumento foi contínuo, mas pouco significado com o avanço das idades.
	Tração na Flexão	0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1%	7 e 28	▲ resistência aos 7 dias com 0,5% de adição. O aumento foi contínuo, mas pouco significado com o avanço das idades.
	Microestrutura	0,05; 0,1; 0,2; 0,5 e 1%	7 e 28	▲ densificação e ▼ porosidade quanto maior a adição. Maior hidratação do cimento (autores).
Liu <i>et al.</i> (2015)	Fluidez	0,5; 1; 1,5 e 2%	3, 7 e 28	▼ trabalhabilidade quanto maior a adição.
	Resistência à Compressão	0,5; 1; 1,5 e 2%	3, 7 e 28	▼ resistência aos 28 dias com 2% de adição.
	Microestrutura	0,5; 1; 1,5 e 2%	3, 7 e 28	▼ densificação em todas adições devido à má hidratação do cimento (autor).
Nochaya <i>et al.</i> (2015)	Tempo de Pega	1, 2 e 5%	3, 7, 28 e 90	▲ início e fim da pega. A % influenciou pouco.
	Resistência à Compressão	1, 2 e 5%	3, 7, 28 e 90	▼ resistência aos 3 dias em todas adições. ▲ resistência para as outras idades e adições. Pouca mudança depois de 28 dias.

	Microestrutura	1, 2 e 5%	3, 7, 28 e 90	▼ densificação aos 3 dias para todas adições. ▲ densificação nas idades avançadas quanto maior a adição.
	Demanda a/c	1, 2 e 5%	3, 7, 28 e 90	▲ na demanda de água na mistura quanto maior a adição.
	Tempo de Pega	0; 0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	▲ início e fim da pega.
Pathak & Tiwari (2017)	Fluidez	0; 0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	▼ trabalhabilidade quanto maior a adição. Autores recomendam uso de superplastificante.
	Resistência à Compressão	0; 0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	Adição de 1% ▲ resistência aos 28 dias (18%) com adição de 1%.
	Microestrutura	0; 0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	▲ densidade e ▼ porosidade quanto maior a adição.
Singh & Tiwari (2017)	Resistência à Compressão	0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	▲ resistência aos 28 dias (17,25%) com 1,5% de adição.
	Microestrutura	0,5; 1 e 1,5%	7, 14 e 28	▲ densidade e ▼ porosidade quanto maior a adição. ZnO age como filler (autores).

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme a Tabela 10, a aplicação do ZnO em matrizes cimentícias interfere principalmente nas reações cinéticas de hidratação do cimento, mesmo em situações de pequenas porcentagens de adição. É relatado por alguns autores que há deficiência na hidratação do cimento quando teores mais elevados são adicionados. Quanto à resistência à compressão simples, existe uma influência pouco significativa nos resultados para teores com até 2,0% de incorporação em peso de cimento Portland.

O ZnO é extremamente eletropositivo, capaz de formar óxidos e hidróxidos e, em solução, sua forma mais comum é o Zn^{2+} . Em meios de pH elevado (como a pasta de cimento hidratada) forma $Zn(OH)_2$ insolúvel. A presença deste semicondutor em matrizes cimentícias afeta diretamente a cinética das reações de hidratação, retardando-as. Dessa forma, pode comprometer o desenvolvimento de resistência mecânica (compressão simples e tração na flexão) principalmente em suas idades iniciais de cura (ARLIGUE E GRANDDET, 1990).

Durante a hidratação da pasta de cimento o C_3S produz uma camada de C-S-H no entorno dos seus grãos ao entrar em contato com água, seguido de um período de retardado em suas reações denominado dormência. Após este período, ocorre o rompimento da camada superficial do C-S-H e as reações de hidratação são retomadas. A velocidade da liberação de calor é um indicativo da velocidade com que as mesmas ocorrem (ARLIGUE E GRANDDET, 1990).

A presença do ZnO durante o processo de hidratação do C₃S exerce influência desde o início das reações na mistura, ocorrendo liberação de íons hidróxidos que se acumulam próximos a superfície dos grãos de C₃S, propiciando ao zinco em contato nesta zona precipitar-se como o amorfo Zn(OH)₂. O período de indução na hidratação normal do C₃S permite que haja a formação da película impermeável de Zn(OH)₂ ao seu redor, impedindo trocas entre os grãos anidros, isto é, inibindo a hidratação da pasta (ARLIGUE E GRANDDET, 1990).

No caso da hidratação do C₃A, por apresentar reações mais violentas e rápidas, as formações de hidratos impedem que a formação da Zn(OH)₂ tenha homogeneidade ao redor dos grãos. Logo, esta camada heterogênea possibilita a difusão de água e íons para que as reações de hidratação prossigam. Dessa forma, íons de Ca²⁺ e OH⁻ enriquecem o meio e o hidróxido de zinco se transforma em hidrozincato de cálcio, iniciando assim sua hidratação (ARLIGUE E GRANDDET, 1990).

O ZnO usualmente é empregado em pesquisas que buscam a compreender os fenômenos relacionados ao retardo do tempo de pega que esta metal causa no cimento. O metal é extremamente eletropositivo, capaz de formar óxidos e hidróxidos e, em solução, sua forma mais comum é o Zn²⁺. Vale ressaltar que, em meios de pH elevado (como a pasta de cimento hidratada) forma Zn(OH)₂ insolúvel. Tal fenômeno descreve o cenário onde esta pesquisa está inserida, quanto aos resultados de resistência mecânica das argamassas produzidas com a incorporação dos diferentes teores de ZnO.

A Tabela 11 apresenta um resumo de resultados obtidos de alguns trabalhos da bibliografia atual quanto à incorporação de TiO₂ em matrizes cimentícias.

Tabela 11 - Síntese de Estudos Utilizando TiO₂ para Modificação de Propriedades Mecânicas em Matrizes Cimentícias

Autor	Propriedades Avaliadas	TiO ₂ (%)	Cura (dias)	Resultados Obtidos
Meng <i>et al.</i> (2012)	Resistência à Compressão	5 e 10%	1, 3, 7, 28	▲ a resistência teve um acréscimo de aproximadamente 45%, com 1 dia de cura para a adição de 5 e 10%. A resistência decresceu em 10 e 19% para as adições de 5 e 10% de TiO ₂ , respectivamente, aos 28 dias.
	Fluidez	5 e 10%	1, 3, 7, 28	▼ a fluidez das argamassas decresceu em 20 e 40% para as adições de 5 e 10%, respectivamente.
	Tração na Flexão	5 e 10%	1, 3, 7, 28	▲ apresentou um leve aumento na resistência, contudo insignificante comparado a resistência da argamassa de controle (sem adição).
Lucas <i>et al.</i> (2012)	Resistência à Compressão	0,5; 1; 2,5 e 5%	28	▼ a incorporação de 0,5% de TiO ₂ diminuiu a resistência à compressão (cerca de 60%). Com o aumento do teor houve má estabilização nesse decréscimo de resistência.
	Tração na Flexão	0,5; 1; 2,5 e 5%	28	▼ a incorporação de TiO ₂ diminuiu a resistência à tração na flexão. A maior diminuição está relacionada com adições de 5% do material.
Farzadnia <i>et al.</i> (2015)	Resistência à Compressão	1, 2 e 3%	28	▲ resistência aos 28 dias apresentou um aumento de 12,5%, 15,8% e 10,5% com a incorporação de 1, 2 e 3% de TiO ₂ , respectivamente.
	Módulo de Elasticidade	1, 2 e 3%	28	▲ há um aumento nos valores de módulo das argamassas com a adição do TiO ₂ . Os autores creditam isso à diminuição dos tamanhos dos cristais de CH e a maior densificação microestrutural.
Liu <i>et al.</i> (2015)	Resistência à Compressão	0,5; 1; 2 e 3%	3, 7, 28 e 90	▼ a resistência apresentou um decréscimo para as adições de TiO ₂ realizadas aos 3 e 7 dias de cura. Aos 28 dias a resistência mostrou-se maior do que a da argamassa de referência e se manteve estável.
	Fluidez	0,5; 1; 2 e 3%	3, 7, 28 e 90	▼ diminuição da trabalhabilidade com maiores incrementos de TiO ₂ .
	Microestrutura	0,5; 1; 2 e 3%	3, 7, 28 e 90	▼ apresentou uma menor densificação aos 3 dias para todas adições. ▲ houve um aumento na densificação em idades avançadas quanto maior a adição de TiO ₂ .

Kumari <i>et al.</i> (2016)	Resistência à Compressão	0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 e 3%	28	▲ a resistência apresentou um aumento gradual com adições de 1% a 3% aos 7 dias de cura. Aos 28 dias, a adição de 3% apresentou resistência ligeiramente maior que a da argamassa de referência.
	Tração na Flexão	0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 e 3%	28	▼ Adição de 0,5 e 1% diminuíram a resistência à tração na flexão das argamassas. As maiores adições apresentaram resultados semelhantes aos da argamassa de referência.
	Fluidez	0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5 e 3%	28	▼ todas as argamassas nanomodificadas apresentaram diminuição na fluidez e trabalhabilidade. Essa diminuição foi maior para maiores adições de TiO ₂ .
Melo & Trichês (2017)	Resistência à Compressão	3, 6 e 10%	3, 7 e 28	▲ aos 28 dias, amostras com adição de anatase II e rutilo obtiveram, respectivamente, aumento de 17,3% e 10,5% na resistência à compressão com adição de 10% de TiO ₂ . As amostras com adição de 10% de anatase I mostraram um resultado ligeiramente inferior as amostras de referência.
	Módulo de Elasticidade	3, 6 e 10%	28	▼ aos 28 dias, amostras com adição de anatase I mostraram redução de até 53% no valor do módulo em relação a amostra de referência. Os produzidos com anatase II apresentaram uma redução de 28%, sendo ligeiramente maiores dos que os valores obtidos pelas amostras com adição de rutilo.
	Calorimetria	3, 6 e 10%	20 horas de monitoramento	▲ Ensaios realizados com adição de 10% de anatase II ou rutilo mostraram um pico maior para o calor máximo liberado durante as reações, assim como a quantidade de calor de hidratação acumulado. Como resultado, ocorreu uma maior formação de C-S-H, que está relacionada com as características manométricas das partículas de TiO ₂ como grande área superficial e alta reatividade.
	Porosimetria	3, 6 e 10%	28	▲ a adição de 10% de TiO ₂ na forma anatase II ou rutilo resultou na melhor distribuição dos diâmetros, refinamento e redução do volume total dos poros. Isso garante a produção de concretos e argamassas com menor permeabilidade e maior resistência mecânica (autores).

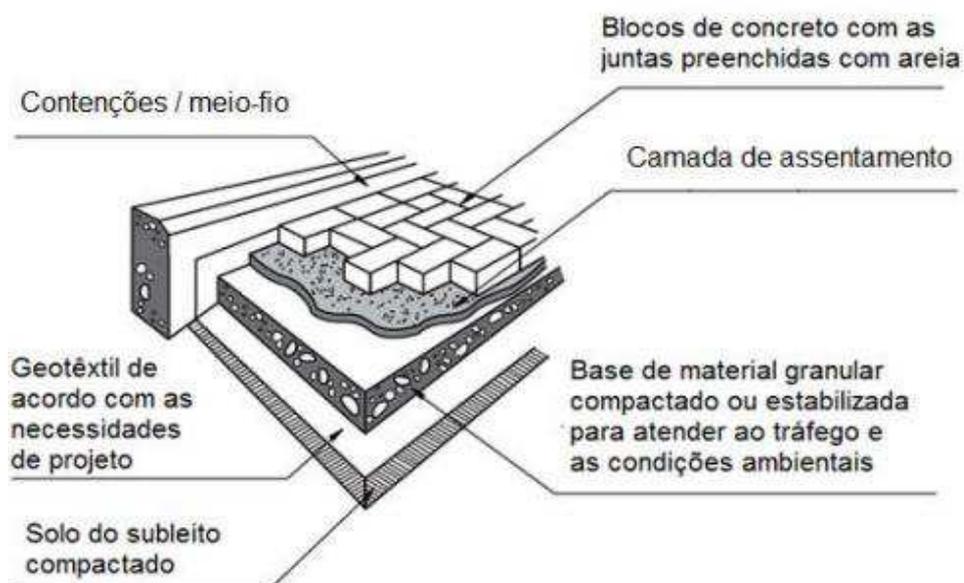
Fonte: Elaboração própria.

Por sua vez, pequenos teores de TiO_2 quando empregado em matrizes cimentícias implicam principalmente em incrementos na resistência à compressão simples em idades iniciais de cura. É possível observar que a influência do TiO_2 nas propriedades mecânicas de matrizes cimentícias está intimamente ligado a quantidade de material que é incorporado, assim como ao grau de dispersão na matriz, podendo esta ser benéfica ou não aos resultados de resistência. O TiO_2 resulta em microestruturas mais densas, apresentando menor porosidade e em maior liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento que, conseqüentemente, se refletem em maiores resistências.

2.4 FOTOCÁTALISE HETEROGÊNEA APLICADA EM PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO (PPCs)

Segundo a ABNT NBR 9781/2013, o pavimento com PPCs pode ser definido como um pavimento flexível de estrutura composta por uma base (ou base e sub-base), seguida de uma camada de revestimento feita com peças de concreto justapostas em uma camada de assentamento. As juntas entre peças são preenchidas com material de rejuntamento e o intertravamento do sistema é proporcionado pela contenção lateral. A Figura 8 apresenta um esquema dos componentes típicos deste pavimento.

Figura 8 - Componentes Típicos do Pavimento com PPCs



Fonte: ABCP (2010 apud Carvalho, 2013).

A camada superficial das peças deve possuir elevada resistência, durabilidade e ser capaz de suportar as cargas e tensões de tráfego. O revestimento é assentado sobre uma camada de areia de pequena espessura que tem como função acomodar as peças, proporcionando o correto nivelamento da camada. Por sua vez, essa camada está apoiada em uma base de material granular pouco permeável ou impermeável, cujo objetivo é suportar e distribuir os esforços ao subleito e, assim, evitar deformações e garantir melhor estabilidade estrutural. Sobre a camada de superfície espalha-se areia fina para que haja o preenchimento das juntas, permitindo o intertravamento das peças (MULLER 2005; HALLACK 1998 *apud* CARVALHO, 2013).

As camadas que formam a estrutura de um pavimento devem distribuir a tensão normal aplicada na superfície de tal forma que o subleito receba uma parcela inferior desta tensão.

O intertravamento é a capacidade do pavimento resistir aos esforços de deslocamentos individuais das peças componentes em qualquer direção. Para um desempenho satisfatório, é essencial que o intertravamento opere durante toda sua vida útil de serviço. Isso é obtido com a utilização de uma contenção lateral ao longo do pavimento e um correto preenchimento das juntas. O intertravamento pode ser horizontal, vertical, rotacional ou de giração (em relação a peças vizinhas) (CARVALHO, 2013).

A fotocatalise heterogênea aplicada à pavimentação apresenta-se como uma tecnologia inovadora no combate à poluição atmosférica de grandes centros urbanos. A incorporação de semicondutores na camada superficial do pavimento, como o ZnO e o TiO₂, concede ao material propriedades fotocatalíticas, isto é, a capacidade de degradar poluentes presentes na atmosfera como o NO_x e, conseqüentemente, reduzir a concentração de ozônio troposférico (O₃) e NO_x do ambiente.

A pavimentação utilizando peças de concreto é uma técnica amplamente utilizada em grandes cidades. Sua aplicação nestes centros urbanos está presente em estacionamentos, calçadas, pátios, áreas de lazer, praças e ruas de baixo e médio volume de tráfego. Devido a isso, o pavimento está submetido ao contato constante com as principais fontes móveis da poluição atmosférica (tráfego de veículos) e exposto à radiação solar por conta dos locais que usualmente são aplicados (MELO, 2011).

Sendo assim, graças a sua abundância em centros urbanos, contato com poluentes atmosféricos, como os óxidos de nitrogênio (NO_x), e pela fácil exposição à radiação solar, a

aplicação dos princípios da fotocatalise heterogênea na pavimentação utilizando peças de concreto é uma técnica extremamente importante na despoluição do ar (MELO, 2011).

Em relação as normas nacionais sobre pavimentos com peças de concreto, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece as diretrizes de produção e de execução destes pavimentos através das normas: NBR 9781/2013 – Peças de Concreto para Pavimentação – Especificação e Métodos de Ensaio; e NBR 15953/2011 – Pavimento Intertravado com Peças de Concreto.

A NBR 9781/2013 (ABNT, 2013) apresenta a metodologia dos ensaios e requisitos técnicos mínimos de peças pré-moldadas de concreto para emprego em revestimentos na pavimentação.

Os requisitos técnicos mínimos para a produção das peças estão apresentados na Tabela 12. Os requisitos referem-se aos limites admissíveis em relação à dimensão das peças, resistência à compressão simples, absorção e resistência a abrasão.

Tabela 12 - Requisitos Técnicos para Peças Pré-moldadas de Concreto para Pavimentos (NBR 9781/2013)

Requisitos Físicos		Limites Admissíveis	
Tolerância Dimensional (mm)	Comprimento (mm)		$\pm 3,0$
	Largura (mm)		$\pm 3,0$
	Altura (mm)		$\pm 5,0$
Resistência à Compressão (MPa)	I		≥ 35 (Veículos Comerciais)
	II		≥ 50 (Veículos Especiais)
Absorção	Valor Médio		$\leq 6,0\%$
	Valor Individual		$\leq 7,0\%$
Resistência à Abrasão ¹	Tráfego Leve		Cavidade Máxima ≤ 23 mm
	Tráfego Pesado		Cavidade Máxima ≤ 20 mm

¹Item facultativo.

Fonte: ABNT (2013).

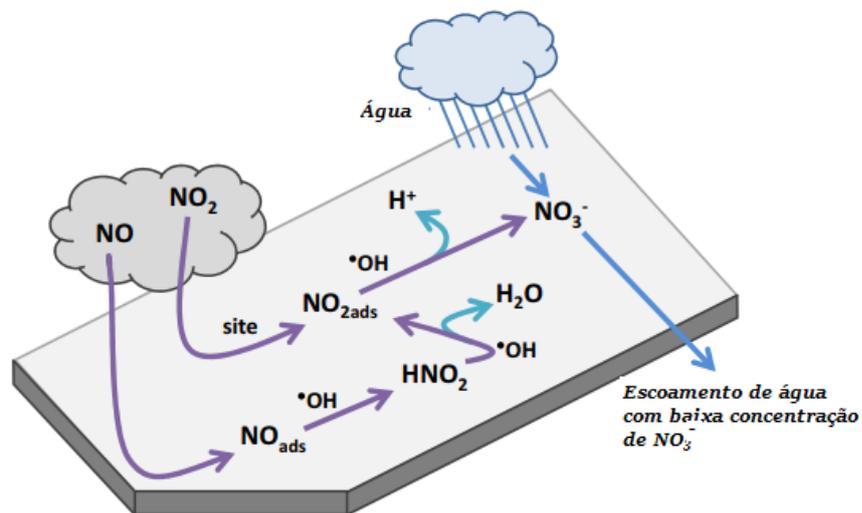
Conforme a NBR 9781/2013, as peças pré-moldadas são elementos de forma geométrica regular, com dimensões de 400 mm de comprimento máximo, 10 mm de largura mínima e 60 mm de altura mínima, que devem apresentar resistência à compressão simples

mínima aos 28 dias de 35 MPa para vias de baixo e médio volume de tráfego e 50 MPa para vias de elevado volume de tráfego ou locais com veículos especiais (ex. pátios de portos).

Nos últimos anos, a engenharia tem buscado maneiras de promover a redução da concentração de poluentes atmosféricos. Parte destes esforços têm centrado sua atenção fundamentalmente em modificar matrizes cimentícias através da incorporação de nanomateriais. Além de potencialmente econômicas, essas tecnologias podem representar uma abordagem mais eficiente na redução na despoluição do ar comparados com métodos convencionais existentes (WYNAND, 2011; BAUM *et al.*, 2010).

A fotocatalise heterogênea aplicada na pavimentação utilizando peças de concreto representa uma dessas abordagens. Quando exposta a radiação solar e a baixa concentração de moléculas de água, o semicondutor (ZnO e TiO₂, por exemplo) presente no pavimento gera radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), considerado um poderoso agente oxidante. Esses radicais promovem a oxidação de vários poluentes orgânicos e inorgânicos (SIKKEMA *et al.*, 2015). A Figura 9 ilustra a oxidação fotocatalítica dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

Figura 9 - Processo de Oxidação Fotocatalítica

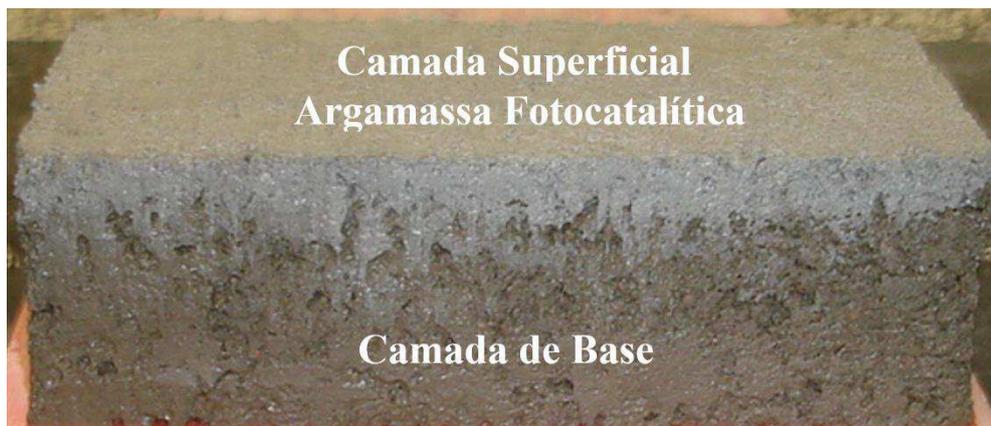


Fonte: Adaptado de Ballari (2011).

Vários estudos comprovam a eficiência da pavimentação fotocatalítica na degradação do NOx utilizando matrizes cimentícias nanomodificadas com semicondutores, como Poon & Cheung (2006), Hüsken *et al.* (2009), Melo (2011), Ballari & Brouwers (2013), Sikkema *et al.* (2015), Guo *et al.* (2017), entre outros.

A Figura 10 apresenta um exemplo de PPC utilizado na pavimentação fotocatalítica.

Figura 10 - PPC Fotocatalítica



Fonte: Melo (2011).

Conforme a Figura 10, a PPC é composta de uma camada de base de argamassa sem incorporação de semicondutores e uma camada superficial nanomodificada de 1 cm (ou menor) de espessura. Valores maiores para espessuras não são recomendados porque a radiação UV-A, indispensável à fotocatalise heterogênea, não consegue penetrar na camada e, conseqüentemente, não ativa o semicondutor presente nessa região. Na indústria, essas peças são produzidas através de vibro-prensas e o sistema é denominado *double-cap*.

Para quantificar o desempenho das peças fotocatalíticas na degradação do NOx, assim como estabelecer diferentes condições experimentais que reproduzissem os parâmetros em testes de campo, muitos modelos de fotorreatores foram desenvolvidos em pesquisas por todo o mundo. Em comum, estes apresentam a utilização de um reator, uma fonte de radiação (lâmpadas UV-A), suprimento do gás poluente (NOx), analisador de gás e controle de variáveis como temperatura, umidade, taxa de fluxo e concentração inicial do poluente. No Brasil, o primeiro fotorreator para pavimentos foi desenvolvido na Universidade Federal de Santa Catarina por Melo (2011). Este fotorreator é apresentado no item 2.4.2 deste trabalho.

2.4.1 Fatores que afetam a eficiência fotocatalítica das PPCs

Além da radiação solar e das características dos semicondutores, a eficiência fotocatalítica pode ser afetada por outros fatores como o comprimento de onda e intensidade da luz, pH do meio, concentração do poluente, temperatura, umidade relativa do ar, taxa de fluxo do poluente e dosagem do semicondutor. Logo, é importante considerar a influência exercidas pelas condições operacionais ligados a estes fatores durante os processos de fotocatalise heterogênea.

- **Radiação:** a eficiência do semicondutor está diretamente relacionada com o tipo do fluxo fotônico e intensidade de luz que é irradiada em sua superfície. O comprimento de onda da lâmpada refere-se à energia de *band gap* do semicondutor, isto é, a energia para sua ativação. Quanto maior for a intensidade da luz, maior será a eficiência da fotocatalise heterogênea (ZHAO & YANG, 2003; BRANCHER, 2012);
- **pH do meio:** o pH do meio pode interferir nas propriedades superficiais do semicondutor, como carga e tamanho das partículas. Pode ainda influenciar na posição das bandas e nas propriedades dos poluentes orgânicos. Embora o processo possa ocorrer em qualquer pH, ácido ou neutro, a depender da natureza do poluente, a produção de radicais hidroxilas é mais efetiva em meios mais básicos devido à maior presença de íons de hidróxido (GÁLVEZ *et al.*, 2001; MELO, 2011; SILVA, 2012);
- **Concentração do poluente:** a degradação tende a aumentar com maiores incrementos na concentração de poluentes pois há um aumento na probabilidade destes reagirem com radicais hidroxila. Contudo, altas concentrações podem diminuir a velocidade das reações devido à saturação dos sítios ativos do semicondutor ou porque o poluente pode absorver parte da radiação (BUSTOS, 2015; SALGADO, 2016). Em concentrações iniciais pequenas, a degradação tende a crescer de forma linear com a concentração do poluente. Para grandes

concentrações iniciais, cresce de forma lenta e gradativa com a concentração (CARP *et al.*, 2004);

- **Temperatura:** a temperatura implica em variações da capacidade de absorção e dessorção dos componentes sobre o semicondutor, além de afetar a cinética das reações. A absorção diminui com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo que há uma melhora na cinética das reações, o que denota que é possível se obter uma velocidade máxima de reações para uma determinada temperatura. As pequenas variações na temperatura não exercem grande impacto nas taxas de degradação de poluentes na fotocatalise heterogênea devido a sua ativação ser fotônica (e não precisar de aquecimento) (ZHANG, 2003; TEIXEIRA & JARDIM, 2004);
- **Teor do semicondutor:** o conhecimento da quantidade ideal do semicondutor utilizado na fotocatalise heterogênea é essencial para que se obtenha um desempenho satisfatório. Se a quantidade do material for insuficiente, vários sítios ativos determinantes para que ocorram as reações tornam-se limitantes de eficiência devido ao aumento do tempo de reação. Por outro lado, uma quantidade que excede o valor ideal, produz uma redução na foto-energia disseminada durante o processo, graças aos meios mais opacos formados pela aglomeração de partículas do semicondutor. Dessa forma, é muito importante que a quantidade ótima seja determinada em processos fotocatalíticos, garantindo a absorção integral dos fótons e a alta eficiência de degradação, além de evitar desperdícios de semicondutor (NETO, 2002; GOGATE & PANDIT, 2004; HERRMANN, 2005);
- **Taxa de fluxo:** o aumento da taxa de fluxo diminui o tempo de contato das moléculas do poluente com a superfície do catalisador, o que diminui a taxa de degradação em ppmv. Assim, fluxos menores garantem um maior contato entre o poluente e a superfície do semicondutor e, conseqüentemente, uma maior taxa de degradação (HÜSKEN *et al.*, 2009 *apud* MELO, 2011);
- **Umidade relativa do ar:** elevados valores de umidade podem dificultar o processo de fotocatalise heterogênea, pois as moléculas de água absorvidas pela superfície do catalisador previnem que moléculas do poluente sejam absorvidas, o que

dificulta que as reações aconteçam. Entretanto, as moléculas de água desempenham um importante papel na geração de radicais hidroxilas (YU & BROUWERS, 2009; BEELDENS, 2008; HÜSKEN *et al.*, 2009; *apud* MELO, 2011).

2.4.2 Métodos de laboratório para avaliação da fotocatalise heterogênea em PPCs

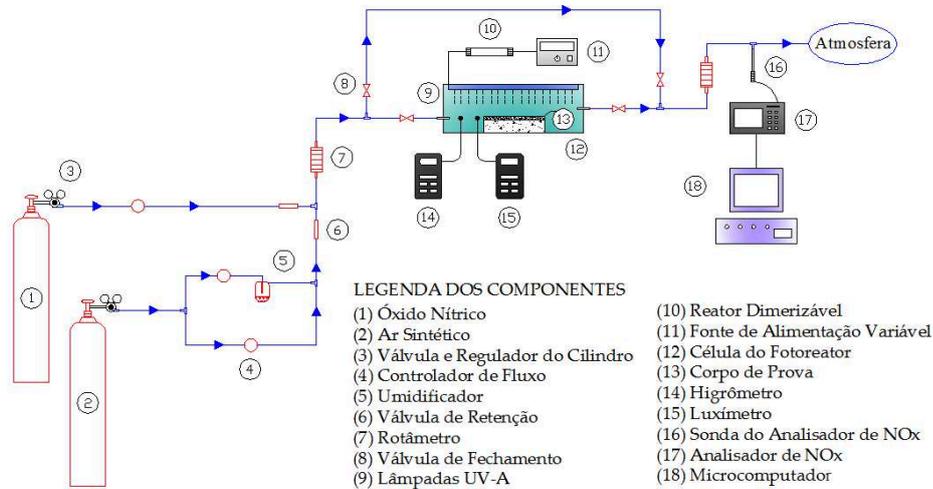
Os procedimentos adotados em laboratório na avaliação da atividade fotocatalítica de PPCs permitem mensurar a capacidade de degradação do poluente e estabelecer condições experimentais semelhantes aos parâmetros observados em campo. Por isso, é muito importante que haja o controle das variáveis durante o ensaio para garantir valores confiáveis quanto à despoluição atmosférica (MELO, 2011).

Melo & Trichês (2012) avaliaram a influência das condições ambientais na degradação do NO_x em argamassas fotocatalíticas. A pesquisa mostrou que as mudanças nas condições ambientais, como intensidade da radiação UV-A e taxa de umidade relativa do ar, afetam diretamente a eficiência das argamassas fotocatalíticas na despoluição atmosférica.

Hüsken *et al.* (2009) resume os procedimentos da avaliação fotocatalítica em laboratório dizendo que, inicialmente, são liberados ar sintético e NO, onde o ar é umidificado. Em seguida, os dois gases são misturados e injetados na forma de um fluxo contínuo para o interior do fotorreator. Através das lâmpadas UV-A, a radiação é incidida com o objetivo de iniciar a fotocatalise do semiconductor. Por fim, um analisador de gases instalado na saída do fotorreator realiza medições da concentração de NO_x no fluxo de gases.

A Figura 11 ilustra o aparato desenvolvido por Melo (2011), que será utilizado nas avaliações da eficiência fotocatalítica das PPCs propostas na metodologia desta pesquisa.

Figura 11 - Aparato Desenvolvido por Melo (2011)



Fonte: Melo (2011).

De acordo com Melo (2011), o aparato pode ser dividido em três sistemas principais:

- **Sistema de gases:** faz o controle e transporte dos gases até o fotorreator. Composto de cilindros de ar sintético (79,5% de N_2 e 20,5% de O_2) e óxido nítrico (NO), com concentração de 500 ppmv estabilizado com nitrogênio (N_2), simulando a composição do ar poluído dentro no fotorreator. Controladores de fluxo foram instalados na tubulação para a calibração da concentração do poluente (ppmv) e da umidade do ar (%), e rotômetros para o controle da taxa de fluxo do fluido (l/min). O controle de umidade é feito por um medidor da quantidade de ar que passa por um umidificador ligado a tubulação de ar sintético;
- **Célula do fotorreator:** a célula possui dimensões de 100x60x20 cm e apresenta duas partes, a superior (tampa) e a inferior (base). Na tampa estão posicionadas as quatro lâmpadas 30 W (UV-A 315-400 nm), responsáveis pela emissão da radiação UV-A sobre as amostras, conectadas a um reator dimerizável que, por sua vez, está conectado a uma fonte de alimentação variável (0 a 12 volts) responsável pela alteração na intensidade luminosa. Pela célula do fotorreator passa o fluxo de gases que, irradiados pelas lâmpadas UV-A, promovem as reações químicas responsáveis pela degradação do poluente NOx. Para que o fluxo no interior da célula seja o mais próximo de um escoamento laminar, uma placa de vidro é posicionada sobre as

amostras, delimitando uma seção transversal para a passagem dos gases e minimizando o movimento caótico das partículas no interior da célula;

- **Sistema de análise e aquisição de dados:** composto por um analisador de NO_x, com medições baseadas no princípio eletroquímico, ligado à tubulação após a célula do fotoreator. A aquisição é feita através de um microcomputador conectado ao analisador.

Outras pesquisas para a avaliação da degradação de poluentes atmosféricos desenvolveram reatores semelhantes, tais como: Hüsken *et al.* (2009), Ballari *et al.* (2010), Hassan *et al.* (2010), Guo *et al.* (2012) e Sikkema *et al.* (2015).

2.5 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O óxido de zinco (ZnO) apresenta-se como semicondutor alternativo ao dióxido de titânio (TiO₂) na aplicação em pavimentos fotocatalíticos por apresentar capacidade oxidativa e baixo custo de mercado. As PPCs produzidas em sistema de dupla camada, usualmente possuem incorporação de semicondutor entre 3 e 10% e camada superficial de 1 cm de espessura.

Além do teor de incorporação do semicondutor e da espessura da camada superficial, o desempenho de um pavimento fotocatalítico depende de variáveis ambientais que influenciam diretamente na degradação dos poluentes atmosféricos. A radiação UV-A, a taxa de fluxo do poluente e a umidade relativa do ar são fatores críticos nos processos oxidativos.

Juntamente ao desempenho fotocatalítico, peças pré-moldadas de concreto para despoluição do ar devem apresentar propriedades mecânicas mínimas para aplicação na pavimentação, como por exemplo, 35 MPa de resistência à compressão simples para vias de baixo e médio volume de tráfego. Neste sentido, preferencialmente, os semicondutores incorporados não devem prejudicar a matriz cimentícia quanto à resistência à compressão simples, resistência à tração, módulo de elasticidade dinâmico e nas cinéticas das reações de hidratação do cimento.

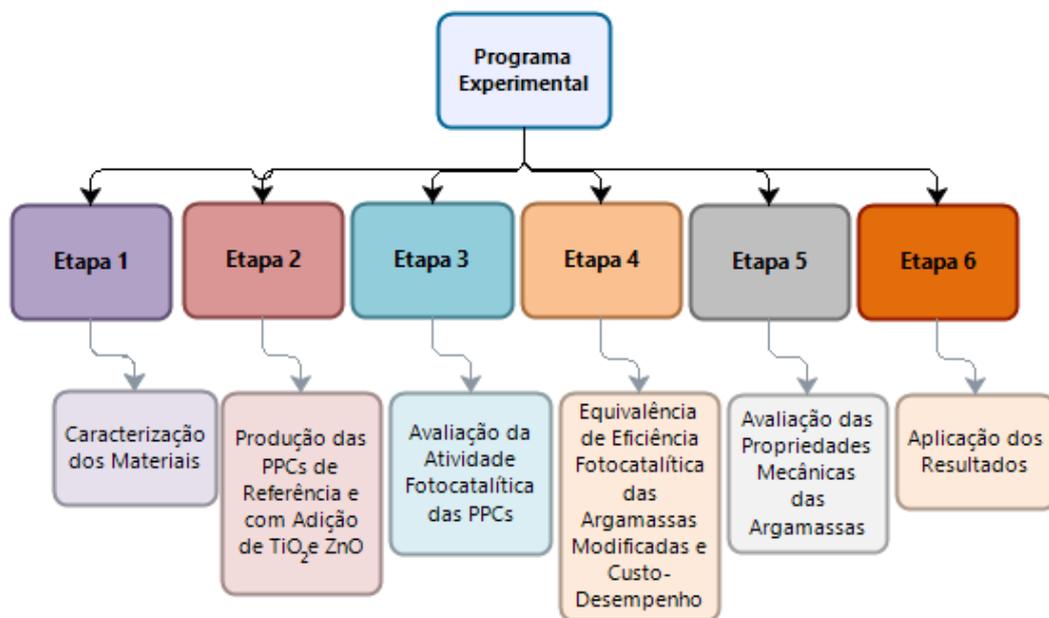
A aplicação do ZnO na fotocatalise heterogênea para a descontaminação atmosférica é uma técnica pouco explorada atualmente e, aplicada à pavimentação, estudos que avaliem a sua eficiência na degradação do NOx não são encontrados. Assim, faz-se necessária a validação deste semicondutor como material alternativo em aplicações na pavimentação fotocatalítica e a análise de sua influência nas propriedades mecânicas das argamassas nanomodificadas de camadas superficiais das PPCs.

Neste contexto que se insere esta pesquisa, colocando o ZnO na posição de potencial semicondutor alternativo ao TiO₂ na degradação de poluentes atmosféricos aplicado à pavimentação urbana.

3 METODOLOGIA

Este capítulo descreve todas as etapas do programa experimental que foram realizadas para alcançar o objetivo proposto pela pesquisa. A Figura 12 exibe o programa experimental da pesquisa e suas respectivas etapas.

Figura 12 - Programa Experimental



Fonte: Elaboração Própria.

Os procedimentos relacionados a cada uma das etapas estão resumidamente descritos a seguir:

- **Etapa 1 – Caracterização dos Materiais:** foram realizadas a caracterização física e química dos materiais componentes da argamassa (cimento Portland e agregados) e dos nanomateriais (ZnO e TiO₂);
- **Etapa 2 – Produção das Peças Pré-Moldadas de Referência e com Adição de TiO₂ e ZnO:** nesta etapa foram produzidas as peças pré-moldadas de referência (sem adição) e com adição dos nanomateriais (ZnO e TiO₂). As peças possuem

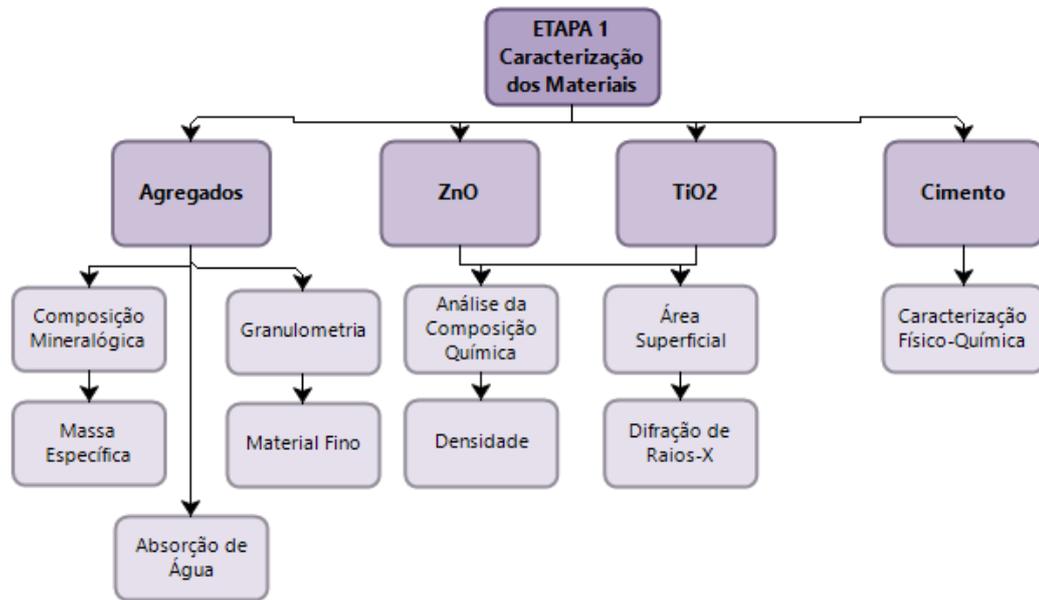
dimensões finais de 10,5 x 21 x 9 cm, contendo camada superficial de argamassa fotocatalítica com 1 cm de espessura;

- **Etapa 3 – Avaliação da Atividade Fotocatalítica das Peças Pré-Moldadas:** as peças produzidas na etapa 2 foram submetidas ao ensaio de degradação do NO_x para avaliação da eficiência fotocatalítica. Também foi avaliada a influência da radiação, umidade relativa e taxa de fluxo na eficiência fotocatalítica das peças (condições ambientais);
- **Etapa 4 – Equivalência de Eficiência Fotocatalítica das Argamassas Modificadas e Avaliação de Custo-Desempenho Fotocatalítico:** nesta etapa foi realizado um estudo da equivalência da atividade fotocatalítica das peças nanomodificadas com ZnO e TiO₂ em relação as condições ambientais dos ensaios. Também foi verificado o melhor nanomaterial (TiO₂ ou ZnO) em termos de custo-desempenho fotocatalítico para aplicação na pavimentação;
- **Etapa 5 – Avaliação das Propriedades das Argamassas:** nesta etapa avaliou-se as propriedades das argamassas através de ensaios realizados em seu estado fresco e endurecido;
- **Etapa 6 – Aplicação dos Resultados:** nesta etapa foi realizada a aplicação dos resultados obtidos na etapa 3 em uma situação hipotética. Foram consideradas duas pistas de rodagem urbana, localizadas na cidade de Florianópolis-SC, contendo camada superficial fotocatalítica de 1 cm de espessura, uma produzida com ZnO e outra com TiO₂. A partir dos resultados de degradação de NO_x em laboratório, se quantificou o total de poluente que as pistas hipotéticas podem degradar no período de 1 mês, utilizando dados ambientais (radiação UV-A e umidade relativa) coletados no ano de 2017 na cidade de Florianópolis.

3.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na etapa 1 foram realizadas a caracterização física e química dos materiais componentes da argamassa (cimento Portland e agregados) e dos nanomateriais (ZnO e TiO₂). A Figura 13 apresenta um fluxograma dos ensaios de caracterização dos materiais.

Figura 13 - Fluxograma: Ensaios de Caracterização



Fonte: Elaboração Própria.

3.1.1 Agregados

Os agregados minerais são provenientes de uma pedreira localizada na cidade de Paulo Lopes em Santa Catarina (SBM – Sul Brasileira de Mineração). Os ensaios propostos visaram a obtenção da composição mineralógica, distribuição granulométrica, dimensão máxima dos grãos, módulo de finura, massa específica, porcentagem de material pulverulento e absorção de água. Os procedimentos de cada ensaio foram baseados no estabelecido pelas normas vigentes da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT):

- NBR NM-248 (2003): Agregados – Determinação da Composição Granulométrica;
- NBR NM-66 (1998): Agregados – Constituintes Mineralógicos dos agregados naturais – Terminologia;
- NBR NM-53 (2009): Agregado Graúdo – Determinação da Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção da Água;
- NBR NM-52 (2009): Agregado Miúdo – Determinação da Massa Específica e Massa Específica Aparente;
- NBR NM-46 (2003): Agregados – Determinação do Material Fino que passa através da peneira 75 μm , por lavagem;
- NBR NM-30 (2001): Agregados: Determinação da Absorção de Água.

3.1.2 Cimento

O cimento utilizado para a confecção das PPCs foi o Cimento Portland CP-II-F-40. A norma que estabelece os requisitos mínimos desta classe de cimento é a NBR 11578 (1991): Cimento Portland Composto. As características químicas e físicas do cimento foram obtidas através da empresa fabricante (Votorantin Cimentos).

3.1.3 Óxido de zinco e dióxido de titânio

O óxido de zinco (20 nm) e o dióxido de titânio (anatase, 10 nm) foram obtidos através da empresa *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.* A caracterização física dos nanomateriais foi realizada através dos ensaios de difratometria por raios-X (determinação das fases cristalinas) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (caracterização morfológica dos cristais). Quanto às informações sobre a composição química, pureza, densidade, área superficial, solubilidade, inflamabilidade, estabilidade e reatividade e riscos à saúde humana (informações toxicológicas e de exposição) dos nanomateriais, os dados foram obtidos junto ao fabricante.

3.2 PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE TiO₂ E ZnO

Nesta etapa foram produzidas as peças pré-moldadas de referência e com adição de ZnO e TiO₂. As peças possuem dimensões finais de 10,5 x 21 x 9 cm, contendo uma camada superficial de argamassa fotocatalítica com 1 cm de espessura. A argamassa das PPCs foi produzida utilizando-se a curva granulométrica e o traço propostos, respectivamente, por Melo (2011) e Rosso *et al.* (2018), em suas pesquisas sobre pavimentação fotocatalítica. Escolheu-se o traço de Rosso *et al.* (2018), pois nesta pesquisa está se utilizando o mesmo agregado mineral e cimento Portland que o autor supracitado utilizou, além do traço apresentar resistência à compressão simples superior a 35 MPa, critério mínimo para aplicação em vias de baixo e médio volume de tráfego. Assim, o traço utilizado foi de 1:3,5, fator água/cimento (*a/c*) de 0,427, massa específica úmida após a compactação de 2,339 g/cm³ e energia de compactação de 5,95 kg.cm/cm³. A curva teórica adotada apresenta granulometria baseada no critério de máxima densificação de Fuller, com diâmetro máximo dos grãos de 9,5 mm e expoente Fuller-Talbot de 0,45. Foram utilizados os teores de 3, 6 e 9% de nanomaterial na produção das argamassas superficiais, sendo moldadas 5 PPCs por teor. A Tabela 13 exibe o resumo dos dados de produção das PPCs.

Tabela 13 - Dados de Produção das PPCs com Argamassas Fotocatalíticas

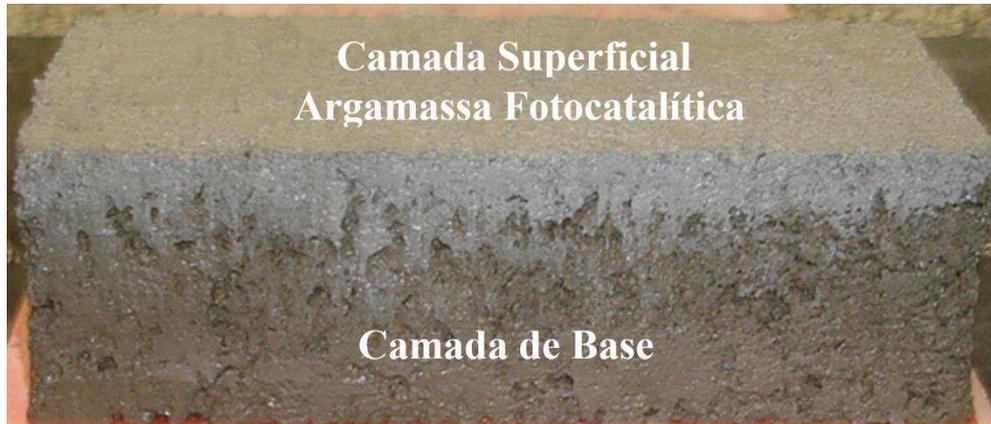
Grupo	Teor de Nanomaterial* (%)	Número de Peças
Argamassa Referência	0	5
Argamassa + TiO ₂	3	5
	6	5
	9	5
Argamassa + ZnO	3	5
	6	5
	9	5
Total		35

* O teor do nanomaterial foi incorporado em relação ao peso de cimento Portland.

Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 14 exibe um exemplo de peça pré-moldada de concreto com camada superficial de argamassa fotocatalítica.

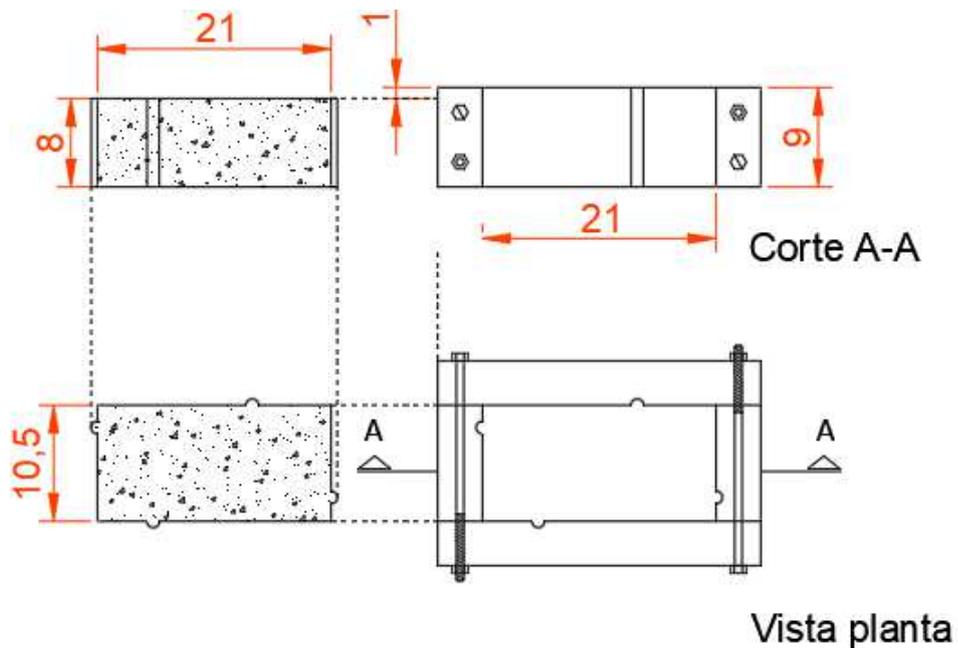
Figura 14 - PPC Fotocatalítico



Fonte: Melo (2011).

A moldagem das PPCs foi realizada com o auxílio de um molde metálico e uma prensa hidráulica. A Figura 15 ilustra o projeto do molde para a produção das peças.

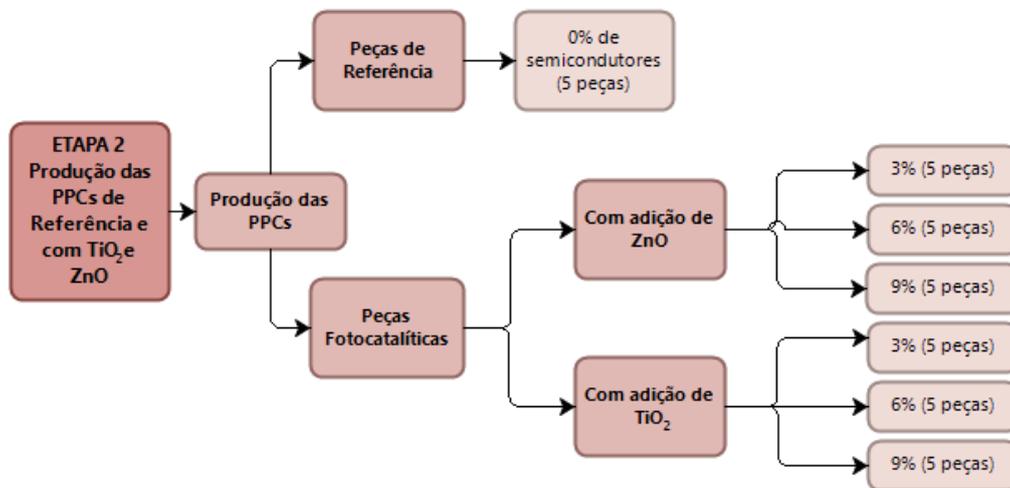
Figura 15 - Projeto do Molde Metálico para Moldagem das Peças (dimensões em cm)



Fonte: Elaboração própria.

A moldagem da camada de base de 8 cm de espessura foi realizada atendendo o valor de massa específica aparente úmida (ρ) após compactação de $2,339 \text{ g/cm}^3$, assim como na camada superficial fotocatalítica de 1 cm de espessura. A Figura 16 apresenta o fluxograma da produção das peças pré-moldadas de concreto produzidas.

Figura 16 - Fluxograma: Produção das Peças Pré-moldadas



Fonte: Elaboração Própria.

3.3 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS

A eficiência fotocatalítica das peças, produzidas na etapa 2, na degradação do NOx foi avaliada com a utilização do fotorreator desenvolvido por Melo (2011), como apresentado no item 2.4.2.

A Figura 17 exhibe o fotorreator utilizado nos ensaios da pesquisa.

Figura 17 - Fotorreator



Fonte: Melo (2011).

Nesta etapa, buscou-se comparar a eficiência na atividade fotocatalítica das peças nanomodificadas com ZnO e TiO₂, assim como as de referência (sem adição de nanomateriais), sob diferentes condições ambientais de ensaio. Para tanto, os ensaios de degradação do NO_x foram realizados com variações na taxa de fluxo (1, 3 e 5 l/min), umidade relativa do ar (40, 55 e 70 ± 5%) e radiação UV-A (5, 10 e 22 ± 2 W/m²), considerando para todas situações uma concentração de poluente de 20 ppmv.

A concentração inicial de poluente foi escolhida baseada em medições de concentração dos NO_x feitas em escapamentos de veículos com motores a diesel, e justifica-se na tentativa de reproduzir em laboratório as concentrações observadas em campo. A Tabela 14 apresenta as concentrações medidas de NO_x para diferentes veículos de motor a Diesel. A posição A se refere a medida feita no bocal do escapamento, enquanto a posição B se refere a medida feita à uma distância de aproximadamente 1 metro do bocal na superfície do pavimento.

Tabela 14 - Medições da Concentração de NOx para Diferentes Veículos Motores a Diesel

Veículo	Concentração NOx (ppmv)	
	Posição A	Posição B
Ônibus (2013)	148	25
Ônibus (2010)	85	22
Furgão (2012)	73	21
Média	102	22,6

Fonte: Elaboração Própria

Adotou-se, como parâmetro para a escolha de 20 ppmv, a média de concentração obtida nas medições da posição B (22,6 ppmv) por ser mais representativa do campo, simulando o contato entre uma nuvem do poluente com a superfície do pavimento fotocatalítico, conforme exibe a Figura 18.

Figura 18 - Medição da Concentração de NOx na Superfície de um Pavimento



Fonte: Elaboração Própria.

Quanto aos ensaios de degradação dos NOx, a Tabela 15 apresenta o fatorial de ensaios realizados para cada um dos grupos de peças (5 peças), produzidas na etapa 2 deste programa experimental. As 5 peças totalizaram uma área de teste de 0,11 m². Para cada grupo foram realizados 27 ensaios, totalizando 162 ensaios.

Tabela 15 - Parâmetros para os Ensaios de Degradação do NOx

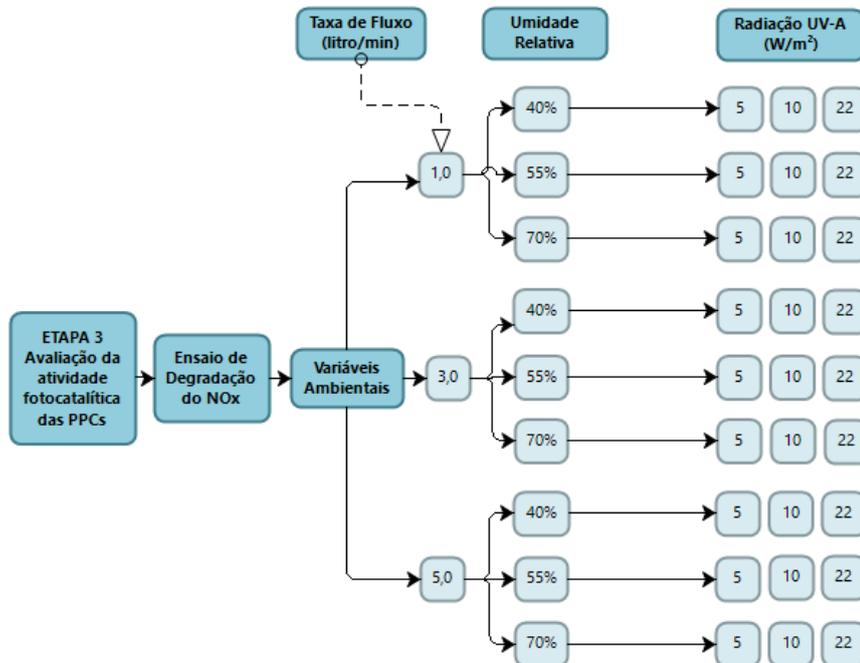
Taxa de Fluxo (l/min)	Umidade Relativa do Ar (%)	Radiação UV-A (± 2 W/m²)	Número de Ensaio
1,0	40	5	1
		10	1
		22	1
	55	5	1
		10	1
		22	1
	70	5	1
		10	1
		22	1
3,0	40	5	1
		10	1
		22	1
	55	5	1
		10	1
		22	1
	70	5	1
		10	1
		22	1
5,0	40	5	1
		10	1
		22	1
	55	5	1
		10	1
		22	1
	70	5	1
		10	1
		22	1
Total*			27 x 6 = 162

* No total não foi considerado o grupo de peças de referência por não apresentarem atividade fotocatalítica.

Fonte: Elaboração Própria.

O Fluxograma dos procedimentos adotados na etapa 3 são exibidos na Figura 19.

Figura 19 - Fluxograma: Avaliação da Atividade Fotocatalítica das PPCs



Fonte: Elaboração Própria.

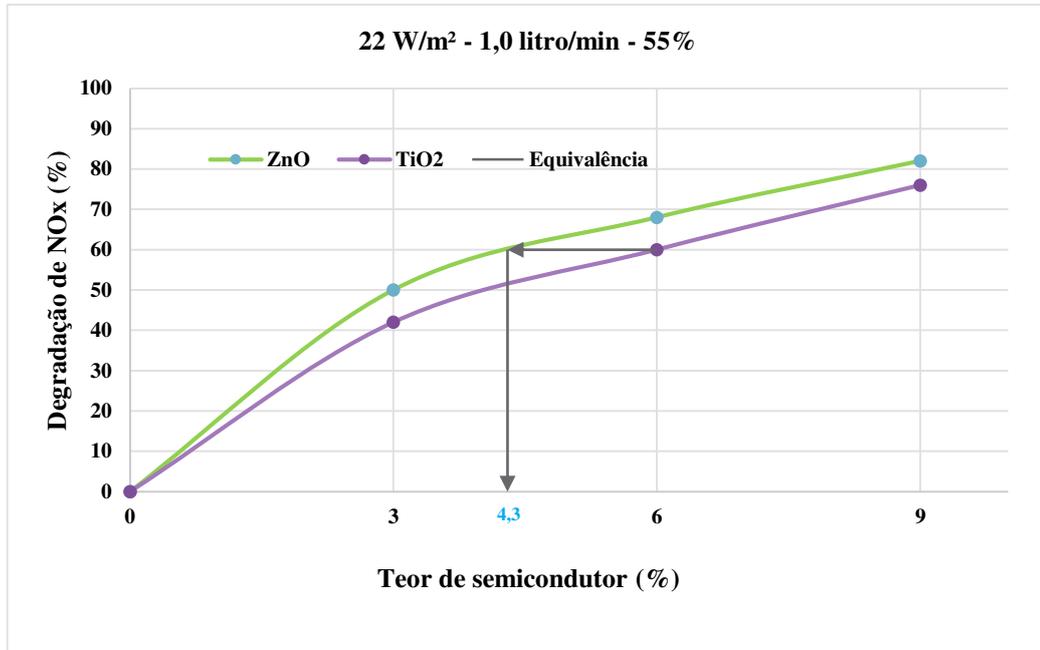
3.4 ETAPA 4: EQUIVALÊNCIA DE EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DAS ARGAMASSAS MODIFICADAS E AVALIAÇÃO DE CUSTO-DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO

Nesta etapa, realizou-se um estudo da equivalência fotocatalítica das peças nanomodificadas com ZnO e TiO₂, baseado nos resultados dos ensaios de degradação de NO_x da etapa 3. Ainda, foi verificado qual o melhor nanomaterial em termos de custo-desempenho fotocatalítico.

Para isso, foram considerados como parâmetros as condições ambientais (radiação UV-A, umidade relativa e taxa de fluxo) em relação a redução de NO_x promovidas pelas PPCs com diferentes quantidades de nanomaterial incorporado (3, 6 ou 9%) na camada superficial de argamassa fotocatalítica. A Figura 20 apresenta um exemplo fictício de gráfico genérico de

equivalência fotocatalítica entre PPCs produzidas com ZnO e TiO₂. O procedimento apresentado na figura foi adotado nesta etapa da pesquisa.

Figura 20 – Exemplo Fictício de Gráfico Genérico de Equivalência Fotocatalítica



Fonte: Elaboração Própria.

Para esta pesquisa, as comparações foram realizadas para os cenários de maior e de menor degradação do poluente (em ppmv) obtidos durante os ensaios de fotocatalise, a saber:

- Melhor Caso: 40% de umidade relativa do ar, 1 l/min de taxa de fluxo e 22 W/m² de radiação UV-A;
- Pior Caso: 70% de umidade relativa do ar, 5 l/min de taxa de fluxo e 5 W/m² de radiação UV-A.

Para os dois casos descritos acima, a análise buscou verificar a melhor opção técnica e econômica entre o TiO₂ e o ZnO para implementação na pavimentação urbana, verificando os teores de equivalência do TiO₂ e ZnO no desempenho da fotocatalise e seus respectivos custos relativos a quantidade de incorporação. Para esta avaliação, utilizou-se o preço de mercado do fabricante NanoAmor Inc. (Tabela 2), uma vez que os semicondutores (TiO₂ e ZnO) utilizados nesta pesquisa provem desta empresa.

3.5 ETAPA 5: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS

Nesta etapa foram realizados ensaios para avaliar a influência dos nanomateriais incorporados nas propriedades das argamassas produzidas. As argamassas foram submetidas a ensaios em seu estado fresco e estado endurecido. Para as matrizes cimentícias nanomodificadas, todas as avaliações das propriedades foram realizadas para os teores de 3, 6 e 9% de nanomateriais, exceto na porosimetria. Os seguintes ensaios foram realizados:

- **Calorimetria por condução isotérmica (estado fresco):** realizada para analisar a influência dos nanomateriais nas reações cinéticas das pastas de cimento. O ensaio é uma forma simples e direta de mensurar o comportamento da cinética das reações de hidratação do cimento através de medidas da taxa de liberação de calor, fornecendo informações sobre os efeitos que adições produzem durante o processo de hidratação. O ensaio foi conduzido segundo a ASTM C1679 (2017): *Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry*, utilizando um calorímetro que possui um sistema de aquisição de dados e coleta a cada minuto, pertencente ao laboratório Nanotec da Universidade Federal de Santa Catarina. A Tabela 16 apresenta o fatorial para os ensaios de calorimetria das pastas.

Tabela 16 - Fatorial dos Ensaios de Calorimetria

Grupo	Teor de Nanomaterial (%)	Número de Amostras
Pasta de Referência	0	1
Pasta + TiO ₂	3, 6 e 9	1 por teor
Pasta + ZnO	3, 6 e 9	1 por teor

Fonte: Elaboração Própria.

A partir de gráficos de taxa de calor x tempo gerados no ensaio, foi possível a obtenção de informações quanto à duração do período de indução (estágio inicial das reações cinéticas), calor total liberado, pico máximo de calor e efeito de molhagem.

O ensaio consistiu na produção de cerca de 12 g de pastas de cimento com diferentes teores de TiO_2 e ZnO (0, 3, 6 e 9%), misturada manualmente por cerca de 2 minutos até sua homogeneidade, e imediatamente colocada em um porta amostra de vidro e levadas ao calorímetro.

- **Ensaio de resistência à compressão simples:** realizado segundo a NBR 7215 (1996): Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Os ensaios foram realizados em corpos de prova cilíndricos com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro para os teores (3, 6 e 9 %) de TiO_2 e ZnO em relação ao peso de cimento, além de amostras de controle (referência). As idades de cura foram de 7, 14 e 28 dias, totalizando 63 corpos de prova produzidos em triplicata. O rompimento foi realizado com a utilização da prensa hidráulica *Solotest* pertencente ao Laboratório de Materiais da Construção Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A Tabela 17 apresenta as argamassas preparadas para o ensaio de resistência à compressão simples, as idades de cura, teor de nanomaterial incorporado e o número de amostras de cada um dos grupos.

Tabela 17 - Fatorial para o Ensaio Resistência à Compressão Simples

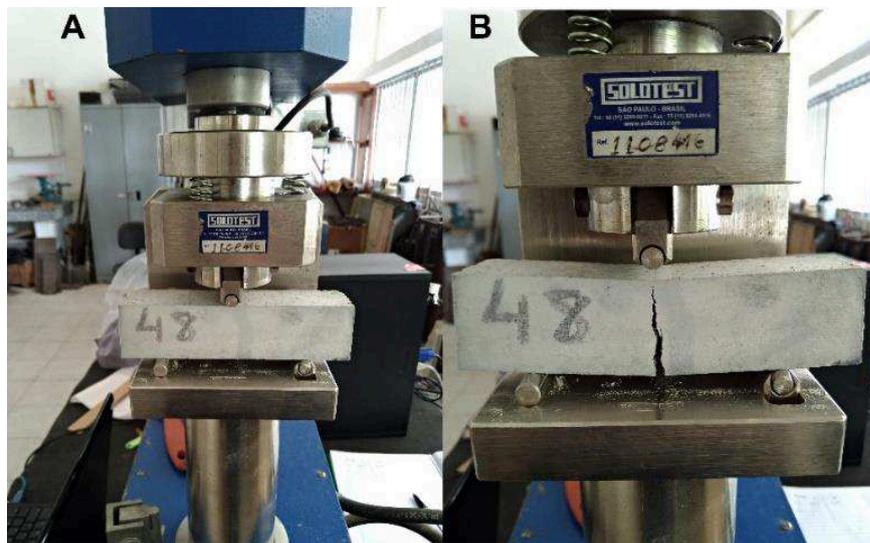
Grupo	Teor de Nanomaterial (%)	Idade de Cura (dias)	Número de Corpos de Prova
Argamassa Referência	0	7	3
		14	3
		28	3
Argamassa + TiO₂	3	7	3
		14	3
		28	3
	6	7	3
		14	3
		28	3
	9	7	3
		14	3
		28	3
Argamassa + ZnO	3	7	3
		14	3
		28	3
	6	7	3
		14	3
		28	3
	9	7	3
		14	3
		28	3
Total			63

Fonte: Elaboração Própria.

- **Ensaio de resistência à tração na flexão:** norteado pela ABNT através da NBR 13279 (2005): Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. A resistência à tração na flexão foi avaliada em corpos de prova prismáticos com dimensões de 4

x 4 x 16 cm para teores de 3, 6 e 9% de TiO_2 e ZnO (em relação ao cimento), além de amostras de controle (referência). Os CPs foram produzidos em triplicata com idades de cura de 7, 14 e 28 dias. Ao todo foram confeccionados 63 CPs. O rompimento foi realizado com a utilização da prensa hidráulica *Solotest*, conforme a Figura 21, pertencente ao Laboratório de Materiais da Construção Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 21 - Ensaio de Tração na Flexão: (a) CP Posicionado e (b) CP Após Rompimento



Fonte: Elaboração Própria.

A Tabela 18 resume o fatorial de corpos de prova para o ensaio de tração na flexão.

Tabela 18 - Fatorial para o Ensaio de Tração na Flexão

Grupo	Teor de Nanomaterial (%)	Idade de Cura (dias)	Número de Corpos de Prova
Argamassa Referência	0	7	3
		14	3
		28	3
Argamassa + TiO₂	3	7	3
		14	3
		28	3
	6	7	3
		14	3
		28	3
	9	7	3
		14	3
		28	3
Argamassa + ZnO	3	7	3
		14	3
		28	3
	6	7	3
		14	3
		28	3
	9	7	3
		14	3
		28	3
Total			63

Fonte: Elaboração Própria.

- **Módulo de elasticidade dinâmico:** por se tratar de um ensaio não-destrutivo, foi realizado nos mesmos corpos de prova prismáticos de dimensões 4 x 4 x 16 cm utilizados nos ensaios de tração na flexão. As amostras de referência e de 3, 6 e 9% de TiO₂ e ZnO, totalmente secas, foram ensaiadas nas idades de 7, 14 e 28 dias de

cura imediatamente antes de seu rompimento. Para a realização dos ensaios foi utilizado o sistema de aquisição de dados *Sonelastic*, pertencente ao Laboratório Nanotec da Universidade Federal de Santa Catarina. O equipamento realiza a caracterização não-destrutiva dos módulos de elasticidade a partir das frequências naturais de vibração, obtidas através da técnica de excitação por impulso. A Figura 22 exibe o equipamento *Sonelastic* durante o ensaio de módulo de elasticidade dinâmico.

Figura 22 - Ensaio de Módulo de Elasticidade Dinâmico



Fonte: Elaboração Própria.

O módulo de elasticidade foi calculado a partir do som emitido pelo CP ao sofrer um pequeno impacto mecânico. A resposta acústica é composta pela frequência natural de vibração que, por sua vez, é proporcional ao módulo de elasticidade associado à direção da vibração. Com informações sobre as dimensões e massa do CP e frequências naturais de vibração, o equipamento realiza de forma imediata o cálculo do módulo de elasticidade dinâmico.

- **Porosimetria por intrusão de mercúrio:** o ensaio teve como objetivo determinar a distribuição do tamanho de poros e o volume total de poros. A porosimetria foi realizada em amostras prismáticas (10x10x10 mm) retiradas do interior de corpos de provas cilíndricos utilizados nos ensaios de resistência à compressão simples (28 dias). O ensaio foi realizado utilizando o porosímetro *AutoPore IV 9500 VI.09* pertencente ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. A Tabela 19 mostra o fatorial utilizado para o ensaio de porosimetria.

Tabela 19 - Fatorial para o Ensaio de Porosimetria

Grupo	Teores de Nanomaterial (%)*	Número de Amostras
Argamassa Referência	0	1
Argamassa + TiO ₂	9	1
Argamassa + ZnO	3, 6 e 9	1 por teor

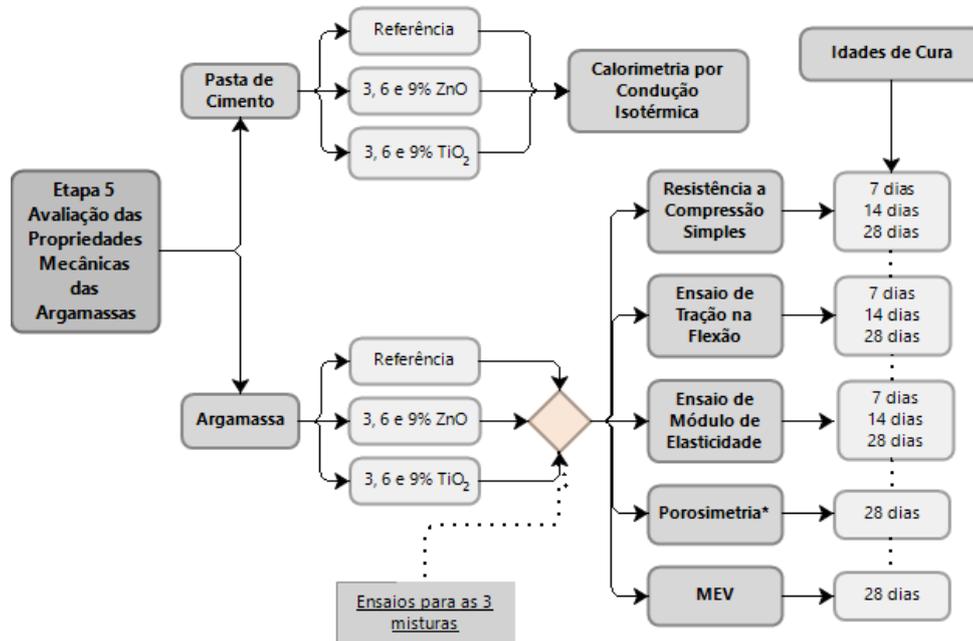
*A porosimetria foi conduzida apenas para o teor de 9% de TiO₂ visando a redução de custos da pesquisa. Os teores de 3, 6 e 9% de ZnO foram mantidos porque atualmente, diferente do TiO₂, há pouca bibliografia disponível que aborde a porosimetria por intrusão de mercúrio em matrizes cimentícias nanomodificadas com este nanomaterial.

Fonte: Elaboração Própria.

- **MEV:** a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LMCE) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O equipamento utilizado foi o *JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope*, que realiza varreduras convencionais com filamento de tungstênio em magnificações (ampliação) de 25 a 300.000 vezes. O ensaio foi feito em prismas (10x10x10 mm) retirados do interior de corpos de provas cilíndricos utilizados no ensaio de resistência à compressão simples (28 dias). Nesta etapa, utilizou-se o mesmo fatorial apresentado na Tabela 19.

A Figura 23 apresenta o fluxograma dos ensaios das propriedades mecânicas das argamassas.

Figura 23 - Fluxograma: Avaliação das Propriedades Mecânicas das Argamassas



*Porosimetria: os ensaios de porosimetria foram realizados para argamassas de referência e com teores de 9% de TiO_2 e 3, 6 e 9% de ZnO .

Fonte: Elaboração Própria.

3.6 ETAPA 6: APLICAÇÃO DOS RESULTADOS

Nesta etapa aplicou-se os resultados da pesquisa em uma situação hipotética. A partir dos resultados obtidos em laboratório, foi quantificado o total de NO_x degradado por duas pistas (pista 1 e pista 2) de rodagem fotocatalíticas produzidas com ZnO e TiO_2 , pelo período de um mês, na cidade de Florianópolis-SC.

As pistas possuem um quilômetro de extensão, 10 metros de largura (10.000 m^2) e camada superficial contendo argamassa fotocatalítica de 1 cm de espessura. A pista 1 foi modelada com camada superficial de argamassa fotocatalítica com adição de 9% de TiO_2 e a pista 2 com camada superficial de argamassa fotocatalítica com adição de 9% de ZnO .

As condições ambientais utilizadas na modelagem da eficiência fotocatalítica das pistas provêm de medições realizadas no mês de janeiro no ano de 2017, na cidade de Florianópolis-SC. As medições da radiação UV-A e da umidade relativa do ar foram feitas entre às 7:00 e 19:00 horas, em intervalos de 30 minutos. A Figura 24 exhibe o local das medições, cujas coordenadas são $27^\circ 35' 59,4'' \text{ S}$ e $48^\circ 30' 53,9'' \text{ W}$. Pode-se observar que o local é aberto,

sem nenhum tipo de obstrução às medições de radiação UV-A e umidade relativa do ar. Assim, com base nestas informações foram quantificadas e comparadas a eficiência fotocatalítica das pistas para taxa de fluxo do poluente de 1 l/min.

Figura 24 - Local das Medições das Condições Ambientais (Florianópolis-SC)



Fonte: Google Earth.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Agregados

O pedrisco utilizado na pesquisa foi disponibilizado pela empresa SBM – Sul Brasileira de Mineração LTDA, com jazida localizada no Km 253 da BR 101-SC, município de Paulo Lopes-SC (Sertão do Campo, Povo Novo). O pedrisco possui origem mineralógica granítica.

A Tabela 20 mostra as porcentagens das frações passantes em cada peneira, além do módulo de finura, diâmetro máximo, material pulverulento e massa específica aparente.

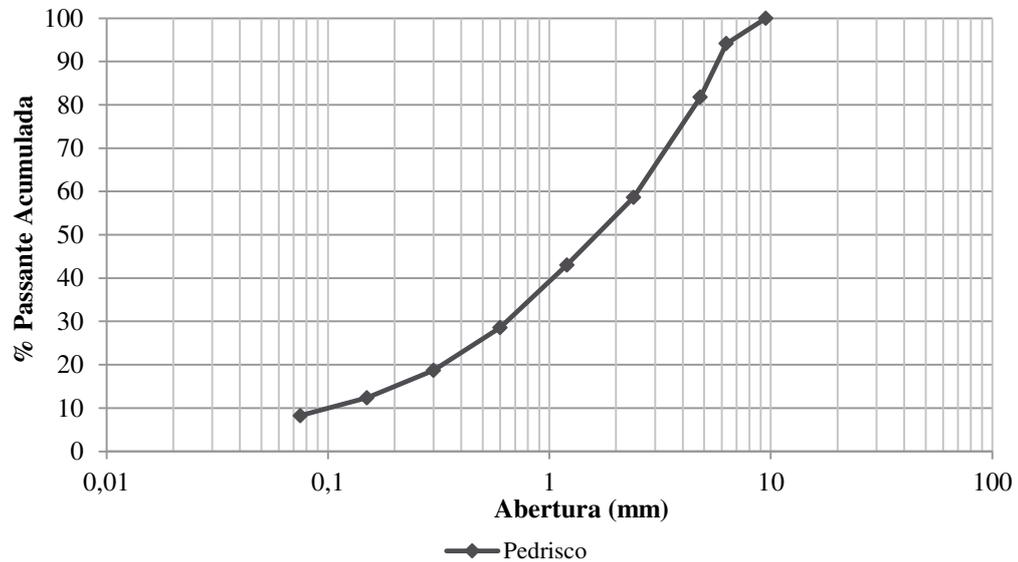
Tabela 20 - Características Granulométricas do Pedrisco

Peneira	Abertura Nominal (mm)	Pedrisco (% Passante Acumulada)
3/8"	9,5	100
1/4"	6,3	73,14
n° 4	4,8	59,96
n° 8	2,4	44,28
n° 16	1,2	30,87
n° 30	0,6	23,36
n° 50	0,3	15,45
n° 100	0,15	9,2
n° 200	0,075	8,12
Módulo de Finura		3,48
Diâmetro Máximo (mm)		9,5
Material Pulverulento (%)		8,02
Absorção de Água (%)		1,43
Massa Específica do Agregado Seco (g/cm³)		2,630
Massa Específica Aparente na Condição Saturada (g/cm³)		2,632
Massa Específica Aparente (g/cm³)		2,536

Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 25 exibe a curva granulométrica do pedrisco utilizado na pesquisa.

Figura 25 - Distribuição Granulométrica do Pedrisco



Fonte: Elaboração Própria.

Como observado na Figura 25, o pedrisco possui uma distribuição granulométrica bem graduada e contínua.

4.1.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) utilizado na pesquisa foi obtido através da empresa norte americana, *Nanostructured & Amorpheus Materials Inc.*, Katy-TX. O nanomaterial apresenta uma estrutura cristalográfica de forma anatase e diâmetro nominal de 10 nm.

Informações sobre as características químicas e físicas do material, fornecidas pela empresa fabricante, são exibidas na Tabela 21.

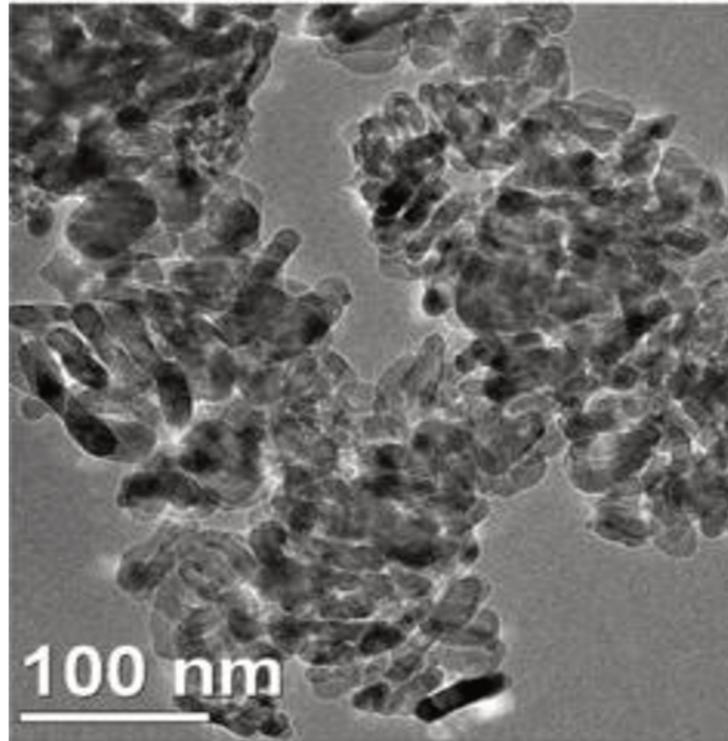
Tabela 21 - Características Físicas e Químicas do TiO₂

Características Físicas	Cor	Branco	
	Solubilidade	Insolúvel em água	
	Inflamabilidade	Não inflamável	
	Diâmetro Médio das Partículas	10 nm	
	Morfologia das Partículas	Elipsoidal e esférica	
	Superfície Específica	≥ 60 m ² /g	
	Densidade (a 20° C)	3,9	
	Densidade Aparente	0,2-0,3 g/cm ³	
	pH	5,5-7,0	
	Perda na Secagem (110° C/2h)	≤ 2% em peso	
	Perda na Calcinação (850° C/2h)	≤ 5% em peso	
	Ponto de Fusão	1830-1850 °C	
	Ponto de Ebulição	2500-3000 °C	
Características Químicas	Composição	Alumínio (Al)	≤ 17 ppmv
		Magnésio (Mg)	≤ 65 ppmv
		Silício (Si)	≤ 120 ppmv
		Cálcio (Ca)	≤ 75 ppmv
		Enxofre (S)	≤ 130 ppmv
		Nióbio (Nb)	≤ 80 ppmv
	Pureza	99+ %	

Fonte: Elaboração Própria.

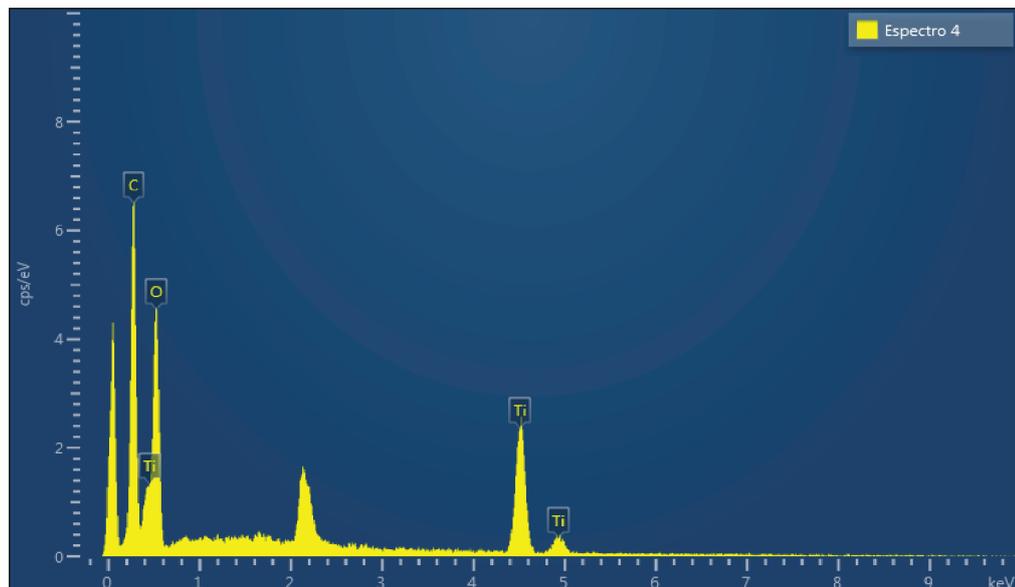
Quanto aos riscos toxicológicos, segundo o fabricante, o produto pode causar irritação nos olhos, membranas mucosas e pele. Contudo, o produto não oferece riscos de efeitos cancerígenos à saúde humana devido sua manipulação. A Figura 26 apresenta a micrografia do TiO₂ e a Figura 27 exhibe sua difratometria de raios-X.

Figura 26 - Micrografia do TiO_2 (Ampliação de 50.000x)



Fonte: Nanostructured & Amorpheus Materials (2016).

Figura 27- Difratosmetria de Raios-X do TiO_2



Fonte: Elaboração Própria.

A análise aponta a elevada presença de titânio (Ti) em sua forma anatase, atestando a pureza do semicondutor. Além deste, oxigênio (O) e carbono (C) foram verificados. O carbono

presente na amostra deve-se a fita carbono utilizada para fixação do nanomaterial durante a realização do ensaio.

4.1.3 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) empregado na pesquisa foi obtido através da empresa norte americana, *Nanostructured & Amorpheus Materials Inc.*, Katy-TX e possui um diâmetro nominal das partículas de 20 nm. A Tabela 22 traz as características físicas e químicas do nanomaterial.

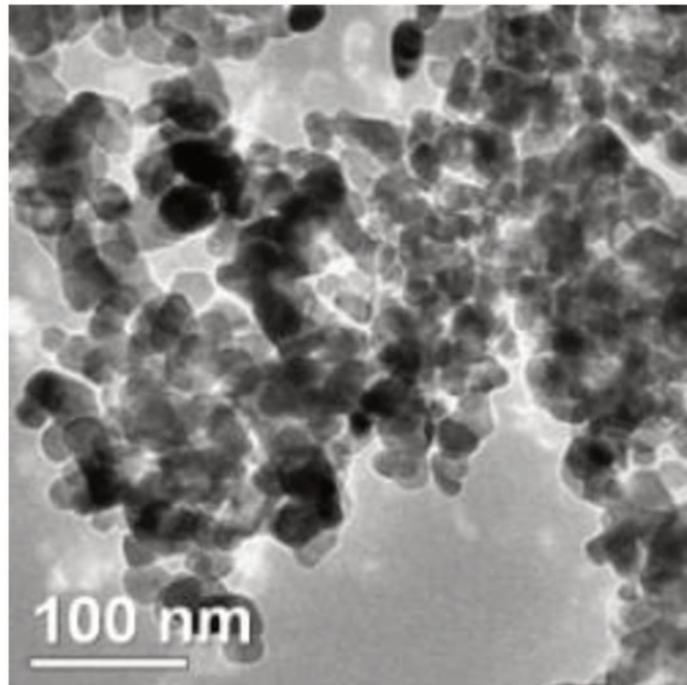
Tabela 22 - Características Físicas e Químicas do ZnO

Características Físicas	Cor	Branco Leitoso	
	Solubilidade	Insolúvel em água	
	Inflamabilidade	Não inflamável	
	Diâmetro Médio das Partículas	20 nm	
	Morfologia das Partículas	Esférica	
	Superfície Específica	$\geq 40 \text{ m}^2/\text{g}$	
	Densidade (a 20° C)	5,6	
	Densidade Aparente	0,1-0,2 g/cm ³	
	pH	6,5-7,5	
	Perda na Secagem (110° C/2h)	$\leq 1\%$ em peso	
	Perda na Calcinação (850° C/2h)	$\leq 3\%$ em peso	
Características Químicas	Ponto de Fusão	1975 °C	
	Ponto de Ebulição	Não determinado	
	Composição	Cobre (Cu)	$\leq 3 \text{ ppmv}$
		Cádmio (Cd)	$\leq 8 \text{ ppmv}$
		Manganês (Mn)	$\leq 5 \text{ ppmv}$
		Chumbo (Pb)	$\leq 9 \text{ ppmv}$
		Arsênio (As)	$\leq 5 \text{ ppmv}$
Pureza	99+ %		

Fonte: Elaboração Própria.

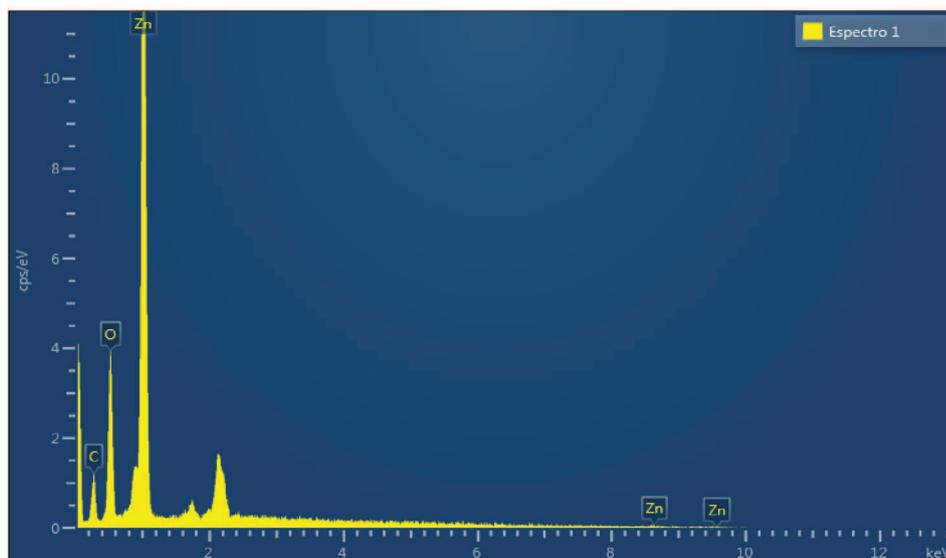
Segundo as informações do fabricante, o nanomaterial não oferece riscos sérios a saúde humana, como o desenvolvimento de câncer, mas pode causar irritação na pele, olhos, membranas mucosas e sistema respiratório (se inalado). A Figura 28 apresenta a micrografia do ZnO e a Figura 29 exibe sua difratometria de raios-X.

Figura 28 - Micrografia do ZnO (Ampliação de 50.000x)



Fonte: Nanostructured & Amorpheus Materials (2016).

Figura 29 - Difratometria de Raios-X do ZnO



Fonte: Elaboração Própria.

Os ensaios apresentaram picos característicos dos elementos zinco (Zn), oxigênio (O) e carbono (C). Assim como na amostra de TiO₂, o carbono presente na amostra deve-se a fita carbono utilizada para fixação do nanomaterial durante a realização do ensaio. A difratometria de raios-X ressalta a elevada pureza do nanomaterial.

4.1.4 Cimento Portland

O cimento utilizado na pesquisa foi fornecido pela empresa brasileira Votorantim Cimentos Brasil. A Tabela 23 apresenta a composição deste cimento.

Tabela 23 - Composição do Cimento Portland

Informações Básicas do Cimento Portland	
Tipo de Cimento	II
Classe	40
Sigla	CP II Z-40
Norma	NBR 11578
Clínquer + Gesso	76 – 94 %
Calcário	0 – 10 %
Pozolana	6 – 14 %

Fonte: Elaboração Própria.

Os dados sobre as características químicas, físicas e mecânicas do cimento, referente ao estoque de maio de 2018, foram fornecidos pela empresa e estão apresentados na Tabela 24, juntamente com os limites estabelecidos por norma para todos os ensaios de caracterização do material realizados.

Tabela 24 - Características Químicas, Físicas e Mecânicas do Cimento CP II Z-40

	Ensaio	Resultados	Limites de Norma
Características Químicas	Perda ao Fogo – PF	5,88 %	≤ 6,5 %
	Óxido de Magnésio – MgO	6,04 %	≤ 6,5 %
	Anidrido Sulfúrico – SO ₃	3,35 %	≤ 4,0 %
	Resíduo Insolúvel – RI	12,42 %	≤ 16,0 %
Características Físicas	Área Específica Blaine	5390 cm ² /g	≥ 2800 cm ² /g
	Massa Específica	2,97 g/cm ³	-
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,075 mm	0,0 %	≤ 10 %
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,044 mm	1,1 %	-
	Água da Pasta de Consistência Normal	29,70 %	-
	Início de Pega	245 min	≥ 60 min
	Fim de Pega	280 min	≤ 600 min
	Expansibilidade de Le Chatelier a Quente	0,0 mm	≤ 5,0 mm
Características Mecânicas	Resistência à Compressão aos 1 Dias	20,30 MPa	-
	Resistência à Compressão aos 3 Dias	33,40 MPa	≥ 15,0 MPa
	Resistência à Compressão aos 7 Dias	38,60 MPa	≥ 25,0 MPa
	Resistência à Compressão aos 28 Dias	47,1 MPa	≥ 40,0 MPa

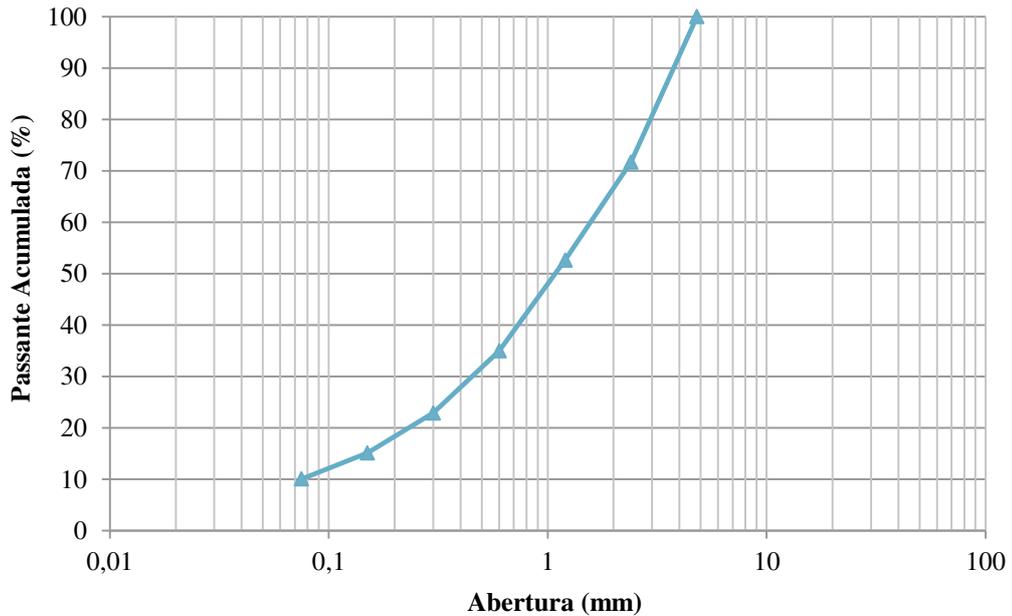
Fonte: Votorantim Cimentos Brasil (2018).

4.2 PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA E COM ADIÇÃO DE TiO₂ E ZnO

As peças foram produzidas com a utilização de um misturador mecânico e prensa hidráulica pertencentes ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A argamassa para as PPCs foi produzida com a curva granulométrica proposta por Melo (2011) e o traço por Rosso *et al.* (2018). O traço utilizado foi de 1:3,5, fator água/cimento (a/c) de 0,427, massa específica aparente úmida após a compactação de 2,339 g/cm³ e energia de compactação de 5,95 kg.cm/cm³. A curva

granulométrica adotada apresenta granulometria baseada no critério de máxima densificação de Füller, com diâmetro máximo dos grãos de 9,5 mm e expoente Füller-Talbot de 0,45, conforme exibe a Figura 30.

Figura 30 - Curva Granulométrica da Argamassa



Fonte: Melo (2011).

A Tabela 25 mostra o quantitativo de materiais utilizado para a produção das argamassas nanomodificadas da camada superficial das peças.

Tabela 25 - Quantitativo de materiais da camada superficial das peças

Camada superficial nanomodificada (10,5 x 21 x 1 cm)				
*Massa específica aparente úmida (g/cm³)			2,339	
Volume (cm³)			220,5	
Massa (g)			515,75	
Material	Traço Unitário	% em massa	1 PPC	5 PPCs
Cimento	1	20,3	106,6	533
Agregado	3,5	71,04	372,94	1864,7
Água	0,427	8,67	45,50	227,5

*Após a compactação com energia de 5,95 kg.cm/cm³.

Fonte: Elaboração Própria.

No processo de produção da argamassa, os agregados foram misturados separadamente e os nanomateriais foram manualmente misturados com o cimento até a homogeneidade, antes do processo de mistura mecânica. Por se tratar de um concreto seco, os nanomateriais não foram misturados com a água porque estes apresentaram grande volume em relação à pouca quantidade de água de amassamento da mistura, logo, poderia dificultar a dispersão do nanomaterial na argamassa e favorecer a formação de aglomerações de partículas, o que é prejudicial ao desempenho mecânico e fotocatalítico da matriz cimentícia.

As peças foram produzidas utilizando o sistema de camada dupla, com uma base de argamassa sem adição de nanomaterial e uma camada superficial de argamassa nanomodificada, com exceção das peças de referência (sem adição). Para isso, foi utilizado um molde metálico com tampa de dimensões iguais às dimensões finais das PPCs (10,5 x 21 x 9 cm) e uma prensa hidráulica responsável por aplicar uma carga no molde, compactando a camada superficial das peças.

Ao todo foram produzidas 30 PPCs fotocatalíticas, distribuídas em 6 grupos, com diferentes teores de TiO₂ e ZnO (3, 6 e 9%) incorporados na camada superficial. Além das peças fotocatalíticas, foi produzido ainda um grupo de referência sem adição de nanomateriais.

A Tabela 26 exhibe os diferentes grupos de peças produzidos, o nanomaterial incorporado e seu respectivo teor adicionado em relação à massa de cimento da camada superficial de cada peça.

Tabela 26 - Grupos de peças nanomodificadas

Grupo	Número das peças	Tipo de nanomaterial	% em massa	Massa de Nanomaterial (g)
1	1 ao 5	TiO ₂	3	3,2
2	6 ao 10	TiO ₂	6	6,4
3	11 ao 15	TiO ₂	9	9,6
4	16 ao 20	ZnO	3	3,2
5	21 ao 25	ZnO	6	6,4
6	26 ao 30	ZnO	9	9,6

Fonte: Elaboração Própria.

Após compactadas, as peças foram colocadas em câmara úmida por 72 horas. O resultado final da produção de uma PPC fotocatalítica pode ser observado na Figura 31.

Figura 31 - PPC Fotocatalítica Pronta



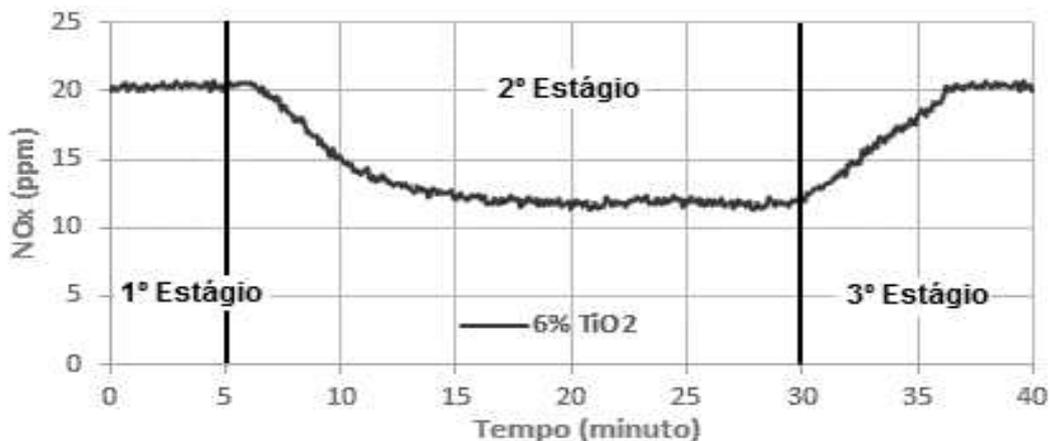
Fonte: Elaboração Própria.

4.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS

A eficiência fotocatalítica dos grupos de peças produzidas na etapa anterior foi avaliada através de ensaios de degradação de NOx sob diferentes condições ambientais. Os ensaios foram realizados com variações na taxa de fluxo (1, 3 e 5 l/min), umidade relativa do ar (40, 55 e 70 ± 5%) e radiação UV-A (5, 10 e 22 ± 2 W/m²), considerando para todos as situações uma concentração de poluente de 20 ppmv.

Foram realizados 162 ensaios (27 por grupo). A Figura 32 ilustra o resultado do ensaio de degradação para o grupo de peças com 6% de TiO₂, nas seguintes variáveis ambientais: taxa de fluxo de 1 l/min, umidade relativa do ar de 70% e radiação de 10 W/m².

Figura 32 - Ensaio de Degradação de NOx



Fonte: Elaboração Própria.

Como pode ser observado na Figura 32, e segundo Melo (2011), o resultado do ensaio pode ser dividido em 3 estágios:

1º Estágio: sem radiação UV-A, não ocorrendo ativação dos sítios do nanomaterial incorporado na superfície das peças e, conseqüentemente, sem degradação de NOx. As concentrações do poluente se mantem estáveis (± 20 ppmv) por um período de cerca de 5 minutos;

2º Estágio: há incidência de radiação UV-A por um período de aproximadamente 25 minutos, tempo necessário para que todos os sítios do nanomaterial sejam ativados. Ressalta-se ainda que, após a radiação incidir sobre a peça, o tempo necessário para o início da ativação é de aproximadamente 2 minutos. Aos 25 minutos de ensaio aproximadamente, atinge-se a

ativação completa dos sítios do nanomaterial, denotado no gráfico pela degradação constante dos NO_x;

3º Estágio: nesta etapa a radiação UV-A é removida, dando fim às reações de fotocatalise no ensaio. Em aproximadamente 10 minutos, ocorre o aumento gradativo da concentração de poluente até sua concentração inicial (20 ppmv).

Os demais resultados foram agrupados em tabelas com o objetivo de facilitar a análise do comportamento dos nanomateriais sob diferentes variáveis ambientais. Dessa forma, os resultados são exibidos em relação à taxa de fluxo do poluente, teor de TiO₂ e ZnO, umidade relativa do ar e radiação UV-A, considerando para tanto a degradação máxima dos NO_x obtida pelos grupos de PPCs analisadas. Os gráficos relativos aos ensaios que produziram os dados a seguir encontram-se no Apêndice A.

As Tabelas 27, 28 e 29 reúnem os valores de degradação máxima, em ppmv e mg/h/m², obtidos pelas PPCs fotocatalíticas a uma taxa de fluxo de 1, 3 e 5 l/min. A área de teste avaliada foi de 0,11 m² (equivalente a 5 PPCs).

Tabela 27 - Resultado dos Ensaio de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 1 l/min

Taxa de Fluxo (l/min)	Grupo	Nanomaterial (%)	Umidade (%)	Radiação UV-A (W/m ²)		
				5	10	22
				Degradação (ppmv – mg/h/m ²)		
1,0	1	3% TiO ₂	40	13,9-14,8	16-17,1	18,1-19,3
	2	6% TiO ₂		17,4-18,6	18,3-19,5	19,1-20,4
	3	9% TiO ₂		18,4-19,6	19-20,3	19,6-20,9
	4	3% ZnO		3,3-3,5	4,7-5,0	7,1-7,6
	5	6% ZnO		4,4-4,7	6,4-6,8	9,0-9,6
	6	9% ZnO		4,8-5,1	6,6-7,0	10,3-11,0
	1	3% TiO ₂	55	12,6-13,4	14,4-15,4	16,2-17,3
	2	6% TiO ₂		14,9-15,9	18,1-19,3	18,6-19,8
	3	9% TiO ₂		18,1-19,3	18,4-19,6	18,9-20,2
	4	3% ZnO		3,1-3,3	3,3-3,5	3,8-4,1
	5	6% ZnO		3,9-4,2	4,9-5,2	8,3-8,9
	6	9% ZnO		4,0-4,3	5,1-5,4	9,9-10,6
	1	3% TiO ₂	70	6,5-6,9	9,8-10,5	13,1-14,0
	2	6% TiO ₂		8,0-8,5	10,2-10,9	13,8-14,7
	3	9% TiO ₂		14,4-15,4	15,3-16,3	18,1-19,3
	4	3% ZnO		2,2-2,3	2,4-2,6	2,8-3,0
	5	6% ZnO		3,8-4,1	4,4-4,7	8,1-8,6
	6	9% ZnO		3,9-4,2	4,7-5,0	9,6-10,2

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 28 - Resultado dos Ensaio de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 3 l/min

Taxa de Fluxo (l/min)	Grupo	Nanomaterial (%)	Umidade (%)	Radiação UV-A (W/m ²)		
				5	10	22
				Degradação (ppmv – mg/h/m ²)		
3,0	1	3% TiO ₂	40	4,9-15,7	6,9-22,1	8,0-25,6
	2	6% TiO ₂		8,7-27,8	9,2-29,4	10,3-33,0
	3	9% TiO ₂		10,7-34,2	11,2-35,8	13,6-43,5
	4	3% ZnO		1,9-6,1	2,7-8,6	3,6-11,5
	5	6% ZnO		2,4-7,7	3,2-10,2	3,9-12,5
	6	9% ZnO		3,1-9,9	3,6-11,5	4,4-14,1
	1	3% TiO ₂	55	4,7-15,0	5,1-16,3	6,4-20,5
	2	6% TiO ₂		5,5-17,6	6,6-21,1	7,6-24,3
	3	9% TiO ₂		7,9-25,3	8,6-27,5	9,9-31,7
	4	3% ZnO		1,8-5,8	2,3-7,4	2,9-9,3
	5	6% ZnO		2,0-6,4	2,6-8,3	3,2-10,2
	6	9% ZnO		2,6-8,3	3,1-9,9	3,9-12,5
	1	3% TiO ₂	70	3,6-11,5	4,8-15,4	6,2-19,8
	2	6% TiO ₂		3,7-11,8	6,3-20,2	7,6-24,3
	3	9% TiO ₂		6,1-19,5	8,2-26,2	9,3-29,8
	4	3% ZnO		1,7-5,4	1,9-6,1	2,9-9,3
	5	6% ZnO		1,9-6,1	2,5-8,0	3,1-9,9
	6	9% ZnO		2,5-8,0	2,9-9,3	3,3-10,6

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 29 - Resultado dos Ensaios de Degradação de NOx para Taxa de Fluxo de 5 l/min

Taxa de Fluxo (l/min)	Grupo	Nanomaterial (%)	Umidade (%)	Radiação (W/m ²)		
				5	10	22
				Degradação (ppmv - mg/h/m ²)		
5,0	1	3% TiO ₂	40 %	3,8-20,3	4,4-23,5	5,6-29,9
	2	6% TiO ₂		6,1-32,5	6,4-34,1	7,5-40,0
	3	9% TiO ₂		6,4-34,1	7,8-41,6	9,3-49,6
	4	3% ZnO		1,9-10,1	2,1-11,2	2,8-14,9
	5	6% ZnO		2,4-12,8	2,9-15,5	4,3-22,9
	6	9% ZnO		2,8-14,9	3,1-16,5	4,7-25,1
	1	3% TiO ₂	55 %	2,8-14,9	4,0-21,3	5,1-27,2
	2	6% TiO ₂		3,8-20,3	4,8-25,6	6,3-33,6
	3	9% TiO ₂		4,8-25,6	6,9-36,8	8,2-43,7
	4	3% ZnO		1,7-9,1	1,9-10,1	2,8-14,9
	5	6% ZnO		2,0-10,7	2,5-13,3	3,3-17,6
	6	9% ZnO		2,2-11,7	2,5-13,3	3,9-20,8
	1	3% TiO ₂	70 %	2,7-14,4	3,6-19,2	4,9-26,1
	2	6% TiO ₂		3,6-19,2	4,6-24,5	5,8-30,9
	3	9% TiO ₂		4,5-24,0	5,8-30,9	7,5-40,0
	4	3% ZnO		1,5-8,0	1,8-9,6	2,5-13,3
	5	6% ZnO		1,5-8,0	2,0-10,7	3,1-16,5
	6	9% ZnO		1,8-9,6	2,2-11,7	3,5-18,7

Fonte: Elaboração Própria.

Analisando as Tabelas 27, 28 e 29, percebe-se que as peças apresentaram uma maior capacidade oxidativa com o aumento da radiação UV-A. Esta tendência foi observada tanto para peças produzidas com TiO₂ quanto com ZnO. A maior radiação incidida nas PPCs possibilitou que uma maior quantidade de sítios de nanomateriais da camada superficial fossem ativados e, conseqüentemente, gerassem maior captura e degradação dos NOx presentes na atmosfera poluída. Assim, quanto maior a radiação UV-A durante o ensaio, maior a capacidade de degradação dos NOx das PPCs avaliadas.

O aumento da taxa de fluxo gerou a redução do tempo de contato entre as moléculas de NOx e a superfície dos nanomateriais, resultando na diminuição das reações fotocatalíticas e, por isso, na menor degradação do poluente em ppmv. A redução da eficiência ocorre devido

a velocidade com que o poluente passa pelo sistema, pois é necessário um determinado tempo de permanência da molécula de poluente com a superfície da peça para que ocorram as reações fotocatalíticas. Dessa forma, quanto maior for a velocidade que a atmosfera poluída passar sobre a peça, menor será a quantidade de NO_x degradado em ppmv.

Em relação a degradação em mg/h/m², isto é, considerando a eficiência fotocatalítica das peças dentro de um determinado período de tempo, verificou-se que com o aumento da taxa de fluxo a degradação do poluente foi maior. Credita-se isso ao fato de que, o aumento da taxa de fluxo para 3 e 5 l/min se traduz, respectivamente, em volumes de atmosfera poluída três e cinco vezes maiores passando pelo sistema em um determinado período de tempo. Dessa forma, o total de poluente que é degradado pelas peças neste período é superior ao total degradado em ensaios com fluxo de 1 l/min (MELO, 2011).

O aumento da umidade relativa do ar prejudicou os resultados de degradação de todas as peças avaliadas. O efeito negativo é maior quanto mais elevada for a umidade durante o ensaio. Tal efeito pode ser entendido como a ação das moléculas de água em umidificar excessivamente a superfície das peças, absorver parte da radiação UV-A e limitar o contato entre as partículas dos poluentes e os sítios ativos dos semicondutores. Embora a água seja necessária para que as reações fotocatalíticas ocorram, sua presença em excesso gera efeitos hidrófilos que prevalecem em relação à capacidade oxidativa do sistema.

Quando combinado o efeito negativo do aumento da taxa de fluxo e da umidade relativa do ar, a redução da degradação dos NO_x para todos os grupos é intensificada, até mesmo em ensaios conduzidos com elevada radiação UV-A, devido à combinação desfavorável entre variáveis que norteiam o comportamento e eficiência das peças frente a degradação dos NO_x atmosféricos.

Também foi possível concluir que, para ambos materiais, os aumentos dos teores incorporados beneficiaram a degradação dos NO_x, e que quanto menor a incorporação, maior o tempo das reações devido à redução no volume de sítios responsáveis pela degradação do NO_x presentes na camada superficial. Os resultados supracitados estão em conformidade com os trabalhos de Yu *et al.* (2009), Hüsken *et al.* (2009) e Melo (2011).

De forma geral, as condições ambientais apresentaram o mesmo tipo de influência na atividade fotocatalítica dos dois semicondutores (TiO₂ e ZnO).

A Tabela 30 exibe a redução percentual da eficiência das peças produzidas com ZnO em relação à degradação obtida pelas peças com TiO₂.

Tabela 30 – Redução da Eficiência das PPCs Produzidas com ZnO em Relação à Degradação das PPCs Produzidas com TiO₂

Taxa de Fluxo (l/min)	Teor Comparativo (%)	Umidade (%)	Radiação UV-A (W/m ²)		
			5	10	22
Redução na Degradação do ZnO em Relação ao TiO ₂ (%)					
1,0	3	40	↓76,3	↓70,6	↓60,8
	6		↓74,7	↓65,0	↓52,9
	9		↓73,9	↓65,3	↓47,5
	3	55	↓75,4	↓77,1	↓76,6
	6		↓73,8	↓72,9	↓55,4
	9		↓77,9	↓72,3	↓47,6
	3	70	↓66,6	↓75,5	↓78,6
	6		↓52,5	↓56,9	↓41,3
	9		↓72,9	↓69,3	↓47,0
3,0	3	40	↓61,2	↓60,9	↓55,0
	6		↓72,4	↓65,2	↓62,1
	9		↓71,0	↓67,9	↓67,6
	3	55	↓61,7	↓54,9	↓54,7
	6		↓63,4	↓60,6	↓57,9
	9		↓67,1	↓64,0	↓60,6
	3	70	↓52,8	↓60,4	↓53,2
	6		↓48,6	↓60,3	↓59,2
	9		↓59,0	↓64,6	↓64,5
5,0	3	40	↓50,0	↓52,3	↓50,0
	6		↓60,7	↓54,7	↓42,7
	9		↓56,3	↓60,3	↓49,5
	3	55	↓39,3	↓52,5	↓45,1
	6		↓47,4	↓47,9	↓47,6
	9		↓54,2	↓63,8	↓52,4
	3	70	↓44,4	↓50,0	↓49,0
	6		↓58,3	↓56,5	↓46,6
	9		↓60,0	↓62,1	↓53,3

Fonte: Elaboração Própria.

Os ensaios de degradação dos NO_x demonstraram a superioridade das peças produzidas com TiO₂ em relação as peças com incorporação de ZnO, para todos teores adicionados e todas variáveis ambientais simuladas.

A Tabela 30 mostra que a maior radiação UV-A diminuiu a diferença entre as degradações do ZnO e TiO₂. Isso ocorreu devido a maior suscetibilidade fotônica do ZnO durante a fotocatalise, isto é, sua maior eficiência está fortemente ligada as elevadas radiações UV-A. Por sua vez, o TiO₂ apresenta uma melhor capacidade de hidroxilação devido à sua maior área superficial e densidade dos sítios, que absorvem radiação solar de forma mais ativa e aumentam a disseminação da foto-energia durante os processos fotocatalíticos mesmo em ensaios com baixa radiação UV-A.

O aumento da taxa de fluxo e umidade relativa do ar diminuiu a diferença de degradação entre o ZnO e TiO₂. O TiO₂ manteve a superioridade na degradação dos NO_x e o ZnO exibiu pouca variação na degradação devido ao aumento da umidade relativa do ar. Isso sugere que a variável crítica do comportamento destas peças durante os ensaios foi a taxa de fluxo.

O TiO₂ mostrou-se como a melhor alternativa de semicondutor aos processos de degradação de NO_x devido a sua maior atividade fotocatalítica durante os ensaios. Deve-se isso ao seu maior grau de hidroxilação e fotoestabilidade em relação ao ZnO, além do menor diâmetro médio de partículas (10 nm) e maior superfície específica ($\geq 60 \text{ m}^2/\text{g}$), que garantem maior capacidade de absorver a radiação UV-A e, conseqüentemente, degradar uma maior quantidade de poluente. O ZnO possui diâmetro médio de 20 nm e superfície específica de $\geq 40 \text{ m}^2/\text{g}$. Além disso, o TiO₂ apresenta uma densidade de 3,9, enquanto o ZnO uma densidade de 5,6. Essa característica garante que para uma mesma quantidade em peso, em termos de volume, o TiO₂ tenha um número maior de partículas, que repercute em maior quantidade de sítios distribuídos na superfície da PPC, o que facilita a absorção de radiação UV-A e a degradação do NO_x presente na atmosfera poluída.

4.4 EQUIVALÊNCIA DE EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DAS ARGAMASSAS NANOMODIFICADAS E AVALIAÇÃO DE CUSTO-DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO

Nesta etapa foi realizada uma análise da eficiência fotocatalítica das peças com TiO_2 e ZnO , buscando verificar a equivalência das peças na degradação dos NO_x e verificar o melhor nanomaterial em termos de custo-desempenho fotocatalítico.

A Tabela 31 traz o preço unitário, em gramas, dos nanomateriais utilizados na confecção das superfícies fotocatalíticas das peças estudadas, além do custo de sua aplicação para uma área de 1 m^2 . A cotação do preço unitário foi realizada no mês de março/2019 junto ao fornecedor do material utilizado na pesquisa (*Nanoamor Inc.*).

Tabela 31 - Valores Unitários dos Nanomateriais (em Dólares)

Semicondutor	Preço Unitário (U\$\$/g)	Teor (%)	Preço Área de Ensaio $0,11 \text{ m}^2$ (U\$\$)	Preço Área de 1 m^2 (U\$\$)
TiO_2	0,22	3	3,52	32,04
		6	7,04	64,08
		9	10,56	96,12
ZnO	0,18	3	2,88	26,18
		6	5,76	52,36
		9	8,64	78,54

Fonte: Elaboração Própria.

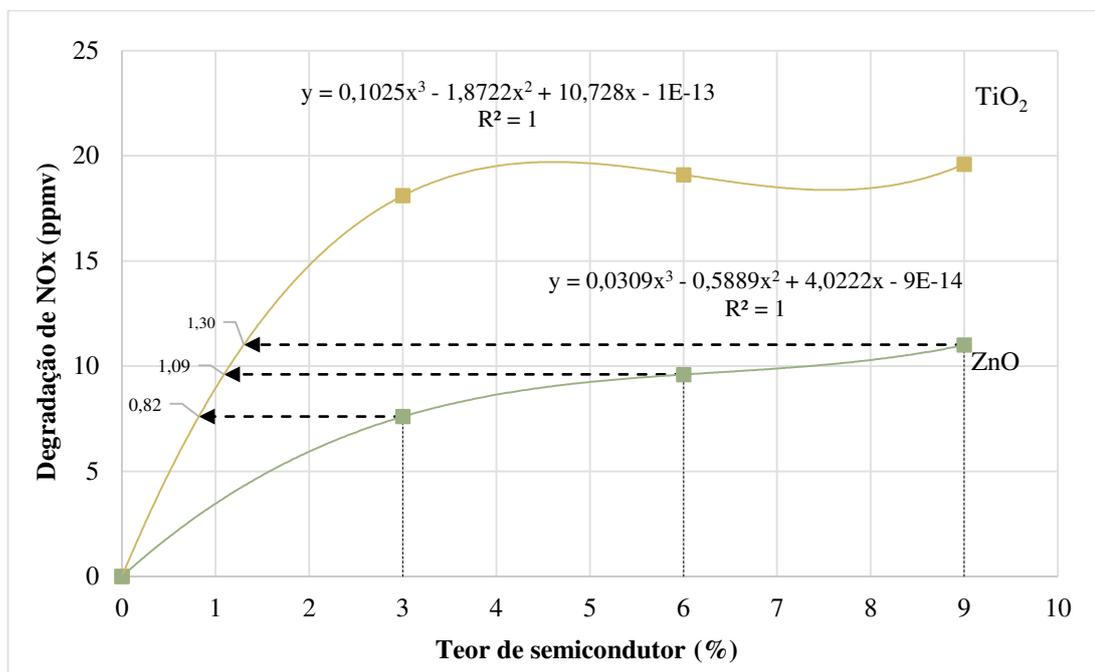
Para a análise, tomaram-se como referências às equivalências das PPCs nos cenários de maior e menor degradação de NO_x obtidos durante os ensaios de fotocatalise, a saber:

Melhor caso: 40% de umidade relativa do ar, 1 l/min de taxa de fluxo e 22 W/m^2 de radiação UV-A;

Pior caso: 70% de umidade relativa do ar, 5 l/min de taxa de fluxo e 5 W/m^2 de radiação UV-A.

A Figura 33 exibe os gráficos de degradação das PPCs com TiO_2 e ZnO nos teores de 3, 6 e 9% produzidas nos ensaios para o melhor caso. Ainda, foi aplicada uma função polinomial de terceira ordem como modelo do comportamento das peças quanto à degradação dos NO_x com teores de semicondutor incorporado variando de 0 a 9%. O modelo tem validade no intervalo de 0 a 9% de semicondutor.

Figura 33 - Melhor Caso de Degradação das PPCs: 40% de umidade relativa do ar, 1 l/min de taxa de fluxo e 22 W/m² de radiação UV-A



Fonte: Elaboração Própria.

Analisando a Figura 33, verifica-se que o TiO₂ consegue obter os mesmos resultados de degradação que o ZnO com teores bastante reduzidos de incorporação. Por exemplo, com 9% de ZnO foi possível obter a degradação de 11 ppmv de NOx. Através do gráfico podemos constatar que a mesma quantidade de NOx poderia ser degradada com a utilização de aproximadamente 1,3% de TiO₂, o que significaria uma redução superior a 85% de semicondutor adicionado na camada superficial das PPCs.

A Tabela 32 apresenta a avaliação dos custos referente ao caso anteriormente apresentado, tomando-se como referencial a degradação máxima obtida pelas PPCs de TiO₂ e ZnO durante os ensaios. Exibe ainda os teores de TiO₂ necessários para equivalência na degradação dos NOx entre os semicondutores, os custos relacionados e suas respectivas reduções de preços.

Tabela 32 - Avaliação de Custos entre TiO₂ e ZnO para o Melhor Caso

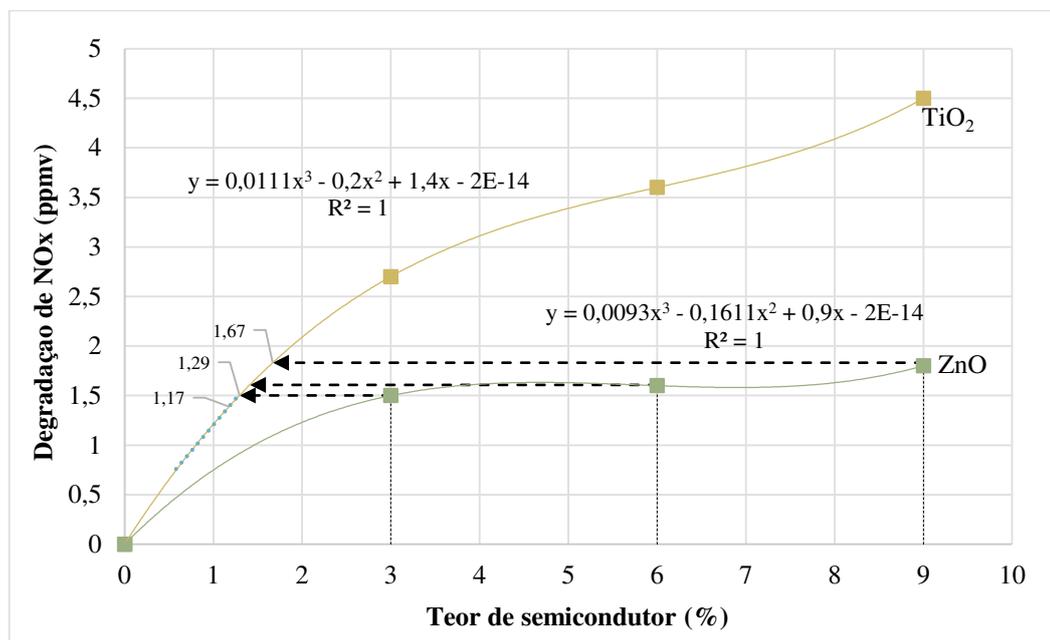
Degradação do NO _x (ppmv) (Área de Ensaio 0,11m ²)	Teores de ZnO (%)	Preço do ZnO (U\$\$)	Teores Equivalentes de TiO ₂ (%)	Preço do TiO ₂ (U\$\$)	Redução de Preço Pela Escolha do TiO ₂ em Relação ao ZnO (%)
11,02	9,0	8,64	1,30	1,52	↓ 82,40
10,31	8,0	7,68	1,19	1,40	↓ 81,77
9,89	7,0	6,72	1,13	1,33	↓ 80,20
9,60	6,0	5,76	1,09	1,28	↓ 77,77
9,25	5,0	4,80	1,04	1,22	↓ 74,58
8,65	4,0	3,84	0,96	1,13	↓ 70,57
7,60	3,0	2,88	0,82	0,96	↓ 66,66
6,86	2,5	2,40	0,73	0,86	↓ 64,17
5,94	2,0	1,92	0,62	0,73	↓ 61,98
4,81	1,5	1,44	0,49	0,58	↓ 59,72
3,46	1,0	0,96	0,34	0,40	↓ 58,33

Fonte: Elaboração Própria.

Segundo a Tabela 32, nas mesmas condições ambientais, o TiO₂ pode gerar reduções de custos de até 82,40% na aplicação em camadas superficiais de PPCs utilizadas nos ensaios devido à sua elevada capacidade oxidativa até mesmo com reduzidos teores. Considerando uma área de 100 m², a utilização de 9% de ZnO na camada superficial de um pavimento fotocatalítico geraria um custo de aproximadamente U\$\$ 7.854,00, enquanto que o uso de 1,3% de TiO₂ geraria um valor de aproximadamente U\$\$ 1.386,00, para a mesma quantidade de NO_x degradado pelo pavimento.

Por sua vez, a Figura 34 exibe os gráficos de degradação das PPCs com TiO₂ e ZnO nos teores de 3, 6 e 9% para os ensaios do pior caso. Assim como foi realizado para o melhor caso, aplicou-se uma função polinomial de terceira ordem como modelo do comportamento das peças quanto à degradação dos NO_x com teores de semicondutor incorporado variando de 0 a 9%.

Figura 34 - Pior Caso de Degradação das PPCs: 70% de umidade relativa do ar, 5 l/min de taxa de fluxo e 5 W/m² de radiação UV-A



Fonte: Elaboração Própria

A Figura 34 mostra que, no cenário de menor degradação dos NO_x, o TiO₂ mantém a tendência de degradar a mesma quantidade de poluente do que o ZnO com um teor significativamente menor de nanomaterial na camada superficial das peças.

Neste caso, 9% de ZnO foi capaz de degradar aproximadamente 1,84 ppmv de NO_x. Pelo gráfico pode-se verificar que 1,67% de TiO₂ poderia degradar a mesma quantidade de poluente, refletindo numa redução superior a 81% de semicondutor adicionado na camada superficial das PPCs.

A Tabela 33 apresenta a avaliação dos custos dos nanomateriais utilizados, tendo como referencial a degradação máxima obtida pelas PPCs de ZnO durante os ensaios. Exibe ainda os teores de TiO₂ necessários para equivalência na degradação dos NO_x entre os semicondutores, os custos relacionados e suas respectivas reduções de preços.

Tabela 33 - Avaliação de Custos entre TiO₂ e ZnO para o Pior Caso

Degradação do NOx (ppmv) (Área de Ensaio 0,11m ²)	Teores de ZnO (%)	Preço do ZnO (U\$S)	Teores Equivalentes de TiO ₂ (%)	Preço do TiO ₂ (U\$S)	Redução de Preço Pela Escolha do TiO ₂ em Relação ao ZnO (%)
1,83	9,0	8,64	1,67	1,96	↓ 77,32
1,65	8,0	7,68	1,46	1,71	↓ 77,73
1,61	7,0	6,72	1,41	1,65	↓ 75,45
1,61	6,0	5,76	1,41	1,65	↓ 71,36
1,60	5,0	4,80	1,40	1,64	↓ 65,83
1,59	4,0	3,84	1,39	1,63	↓ 57,55
1,50	3,0	2,88	1,30	1,52	↓ 47,23
1,40	2,5	2,40	1,18	1,38	↓ 42,50
1,23	2,0	1,92	1,02	1,20	↓ 37,50
1,02	1,5	1,44	0,82	0,96	↓ 33,34
0,75	1,0	0,96	0,58	0,68	↓ 29,17

Fonte: Elaboração Própria.

O TiO₂ pode gerar reduções de custos de até 77,32% no custo final de produção das camadas superficiais fotocatalíticas das PPCs em relação ao ZnO, considerando as mesmas condições ambientais. Para uma área de 100 m², como já mencionado, o uso de 9% de ZnO na camada superficial de um pavimento fotocatalítico acarreta em um valor total de implementação de, aproximadamente, U\$S 7.854,00. Já um pavimento equivalente com uso de 1,67% de TiO₂ teria o custo aproximado de U\$S 1.780,00, para a mesma quantidade de NOx degradado pelos pavimentos.

Por fim, complementa-se que, mesmo utilizando os valores dos nanomateriais do fabricante *Wuhu L. Cheminal* (cenário mais favorável ao ZnO), conforme Tabela 2, ainda é economicamente mais vantajosa a utilização do TiO₂.

Pode-se concluir que o emprego do TiO₂ como semicondutor em camadas superficiais de pavimentos fotocatalíticos mostra-se como a melhor opção técnica e econômica para implementação na pavimentação urbana. Ainda, fica clara a tendência de que, além de melhores resultados na degradação dos NOx, maiores teores produzem maiores reduções de custos frente ao ZnO.

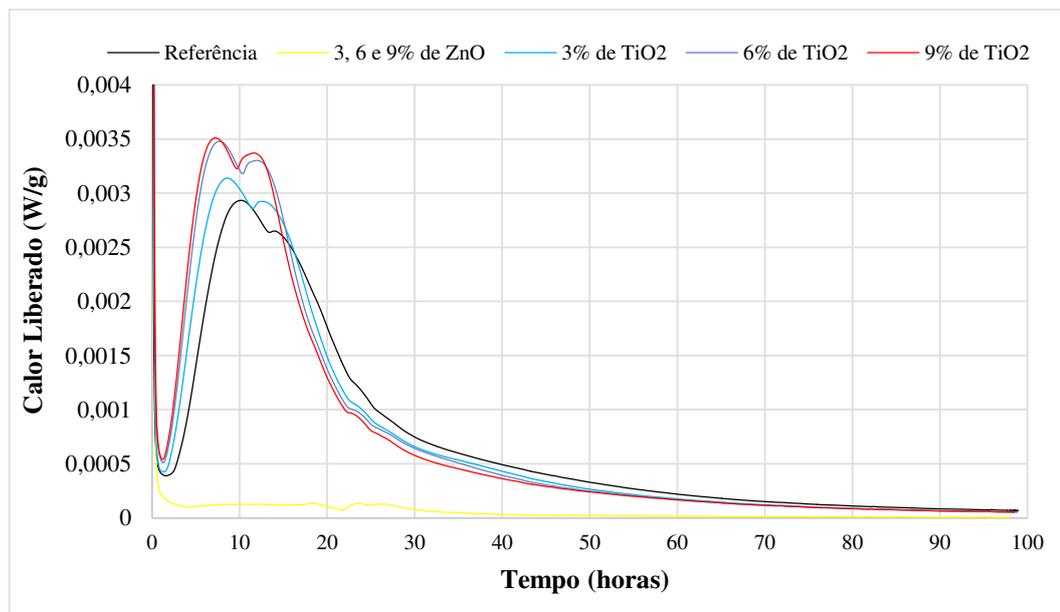
4.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS

Nesta etapa foi avaliada a influência dos semicondutores nas propriedades das argamassas produzidas, em seu estado fresco e estado endurecido. Os ensaios foram conduzidos para os teores de 3, 6 e 9%, em relação ao peso do cimento, para ambos semicondutores (TiO_2 e ZnO) e para referência (sem adição). Assim, foram realizados ensaios de calorimetria por condução isotérmica (estado fresco), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio, resistência à compressão simples, resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade dinâmico (estado endurecido).

4.5.1 Ensaio de calorimetria por condução isotérmica

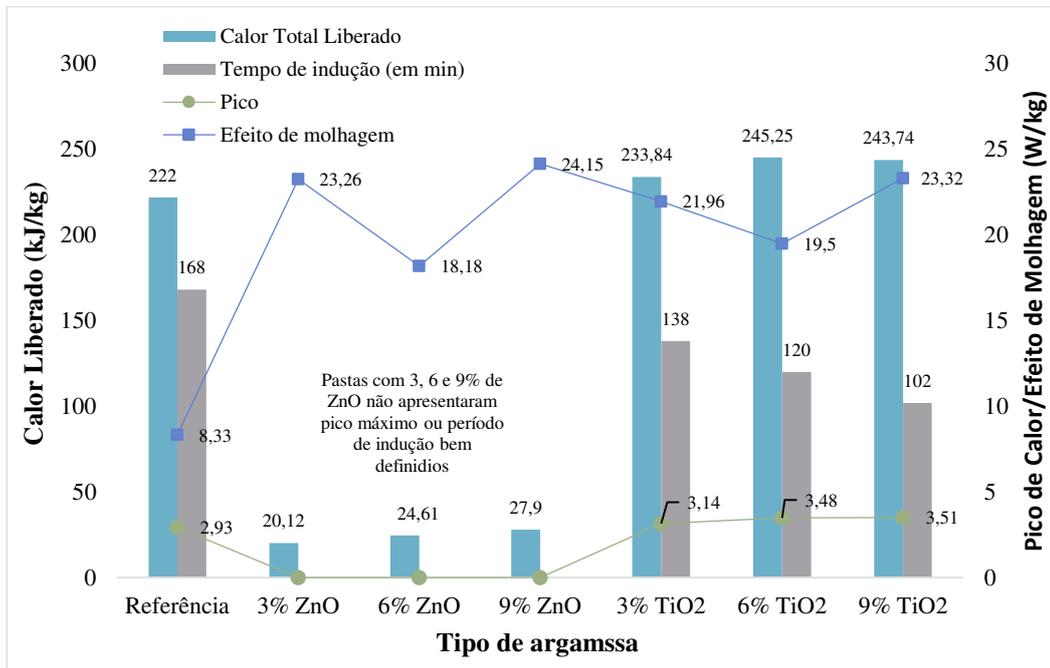
As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados do ensaio de calorimetria por condução isotérmica. O ensaio foi conduzido por 98 horas. A Figura 36 apresenta o comparativo entre as pastas de cimento avaliadas em relação ao calor total liberado, período de indução, pico máximo de calor e efeito de molhagem.

Figura 35 - Resultados de Calorimetria das Pastas de Cimento: Calor Liberado x Tempo



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 36 – Resultados de Calorimetria das Pastas de Cimento: Calor Total Liberado, Período de Indução, Pico Máximo de Calor e Efeito de Molhagem



Fonte: Elaboração Própria.

Conforme exibe a Figura 36, o aumento no calor total liberado e o pico máximo de calor indicam a formação de um maior volume de produtos de hidratação que, por sua vez, refletem em maiores valores de resistência mecânica. A incorporação do TiO₂ nas pastas de cimento aumentou o calor total liberado durante o ensaio em relação à referência (222,99 kJ/kg). Este aumento foi de 233,84, 245,25 e 243,74 kJ/kg para as pastas com teores de 3, 6 e 9% de TiO₂, respectivamente. Também é possível observar que maiores adições de TiO₂ resultam em maiores picos máximos de calor nas pastas em relação à referência.

O período de indução também sofreu alteração com as adições de TiO₂, passando de 2 horas e 48 minutos, na pasta de referência, para 2 horas e 18 minutos, 2 horas e 1 hora e 42 minutos, para pastas com adição de 3, 6 e 9% de TiO₂, respectivamente. A diminuição no tempo de indução indica o aumento na velocidade das reações de hidratação, onde os semicondutores atuam como núcleos de precipitação dos produtos de hidratação do cimento.

Por sua vez, as adições de ZnO produziram nas pastas uma redução de cerca de 90% no valor total de calor liberado durante o ensaio. A redução foi de 222,99 kJ/kg para 20,12, 24,61 e 27,9 kJ/kg para as pastas produzidas com 3, 6 e 9% de ZnO, respectivamente. Neste sentido, durante os ensaios conduzidos, as pastas produzidas com ZnO não apresentaram

liberação de calor significativo (Figura 35) e, por isso, não possuem período de indução e nem pico máximo de calor definidos.

Por fim, para todas as pastas estudadas foi observado que as adições dos nanomateriais (TiO_2 e ZnO) implicaram no aumento do efeito de molhagem em relação à referência. Os maiores aumentos ocorreram nas pastas com 9% de TiO_2 e 9% de ZnO , onde os valores passaram de 8,33 W/kg (referência) para 23,32 W/kg e 24,15 W/kg, respectivamente.

Pode-se concluir que os teores de ZnO incorporados nas pastas de cimento foram demasiadamente altos e responsáveis pelo efeito retardante excessivo observado durante os ensaios. Os ensaios foram mantidos por 98 horas e, mesmo assim, as pastas com ZnO não iniciaram a hidratação do cimento, reforçando o grande potencial retardante do óxido.

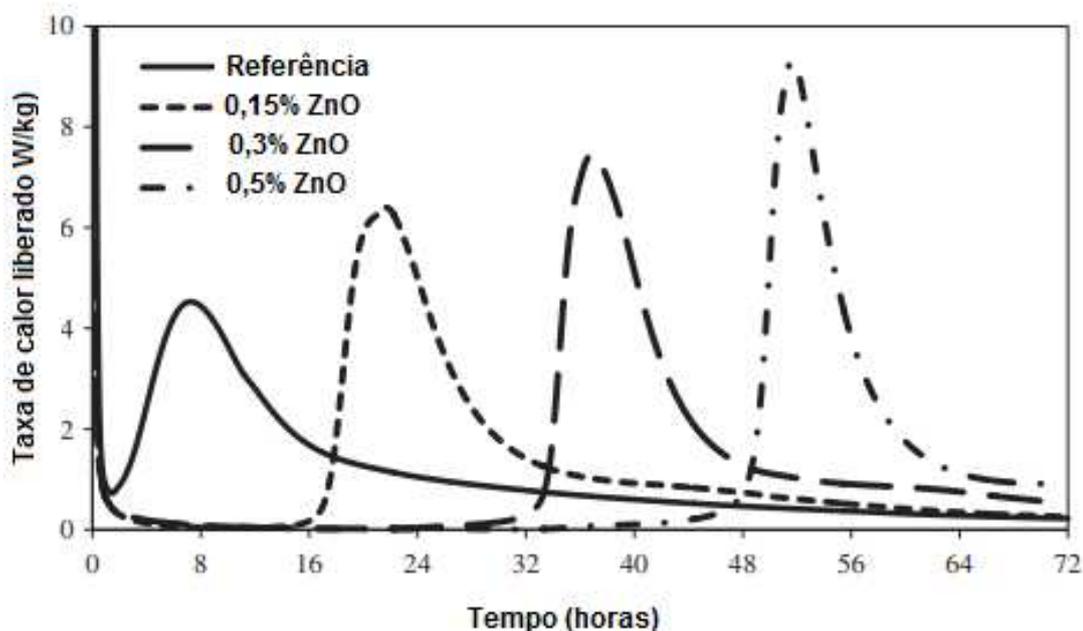
Arligue e Grandet (1990) explicam que, na presença de íons de zinco na solução, uma camada amorfa de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) é formada sobre a superfície dos silicatos tricálcicos anidros (C_3S) do cimento. Além disso, o zinco é responsável por retardar a hidratação dos aluminatos tricálcicos (C_3A) na presença de óxido sulfúrico (SO_3). A formação da camada amorfa de hidróxido de zinco isola as partículas de cimento da água, inibindo sua hidratação.

Não há um consenso na literatura sobre qual composto inibe as reações de hidratação devido à formação dessa camada impermeável ao redor dos grãos de cimento. Mollah *et al.* (1995) defendem que a camada é resultado da formação de hidrozincato de cálcio. Contudo, para Arligue (1990), Hamilton (1999) e Sammes (1999), essa camada é formada por hidróxido de zinco.

O tempo do início da cinética das reações de hidratação de cimento depende da quantidade de ZnO incorporado na pasta de cimento. Somente quando as concentrações de íons de cálcio e hidroxila livres na pasta forem suficientemente altas na solução, a camada se transforma em um cristalino de hidróxido de zinco e cálcio e as reações de hidratação do cimento são retomadas.

A título de comparação, os resultados obtidos por Ataie *et al.* (2015) em seu trabalho, onde adicionaram ZnO nos teores de 0,15%, 0,3% e 0,5% em pastas de cimento para verificação da influência na hidratação do cimento e tempo de pega, são condizentes com os resultados encontrados nesta pesquisa. As Figuras 37 e 38 apresentam, respectivamente, as curvas de taxa de liberação de calor e o calor total liberal acumulado por um período de 72 horas.

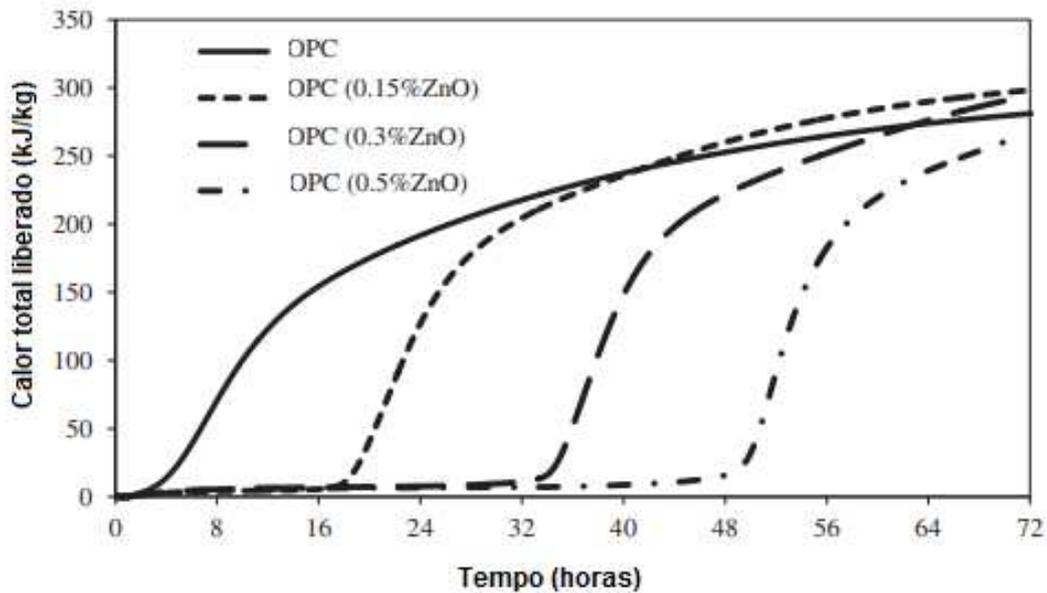
Figura 37 - Taxa de Calor Liberado Ataie et al. (2015)



Fonte: Adaptado de Ataie *et al.* (2015).

A incorporação de ZnO aumentou o período de indução das amostras, chegando a cerca de 45 horas para as amostras de 0,5%. Embora mais tardio do que a referência, a taxa de liberação de calor das amostras com ZnO mostrou-se maior e mais rápida, quanto maior fosse a sua adição. Os picos de calor também foram maiores do que a referência em todas as pastas estudadas. Isso denota que, em menores teores de adição, o ZnO pode promover uma maior hidratação do cimento e maior formação dos produtos oriundos deste processo, o que se traduz em maiores resistências da matriz cimentícia, principalmente em idades mais avançadas onde a hidratação do cimento se restabelece após a quebra da camada impermeável inicialmente formada.

Figura 38 - Calor Total Liberado Ataie et al. (2015)



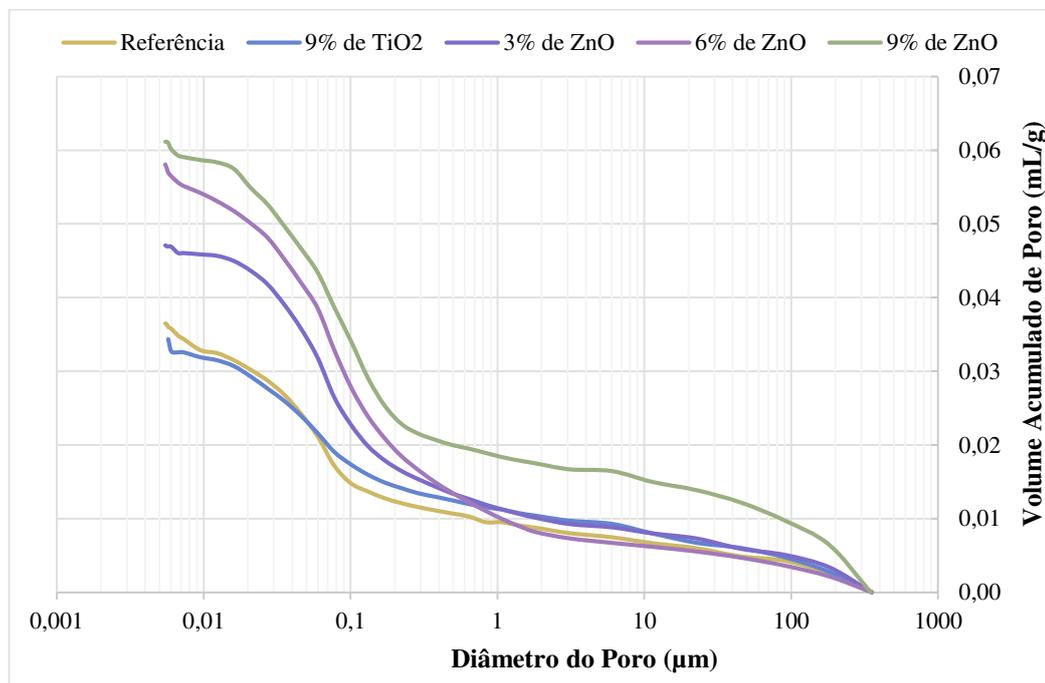
Fonte: Adaptado de Ataie *et al.* (2015).

Conforme mostra a Figura 38, as pastas com adição de 0,15% e 0,3% mostraram uma maior liberação de calor durante as reações de hidratação do cimento. A pasta com 0,5% obteve um resultado próximo à referência, porém, observa-se na Figura 50 que ao final das 72 horas esta pasta ainda apresentava potencial em liberar mais calor devido as reações durante um maior período de tempo do que as demais. Isto é, em um maior período de tempo, a adição de 0,5% provavelmente liberaria mais calor do que a referência.

4.5.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A Figura 39 apresenta os diâmetros dos poros das argamassas nanomodificadas e de referência em função do volume acumulado de poros, obtidos nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Figura 39 -Volume Acumulado de Poros x Diâmetro de Poros (28 dias de cura)



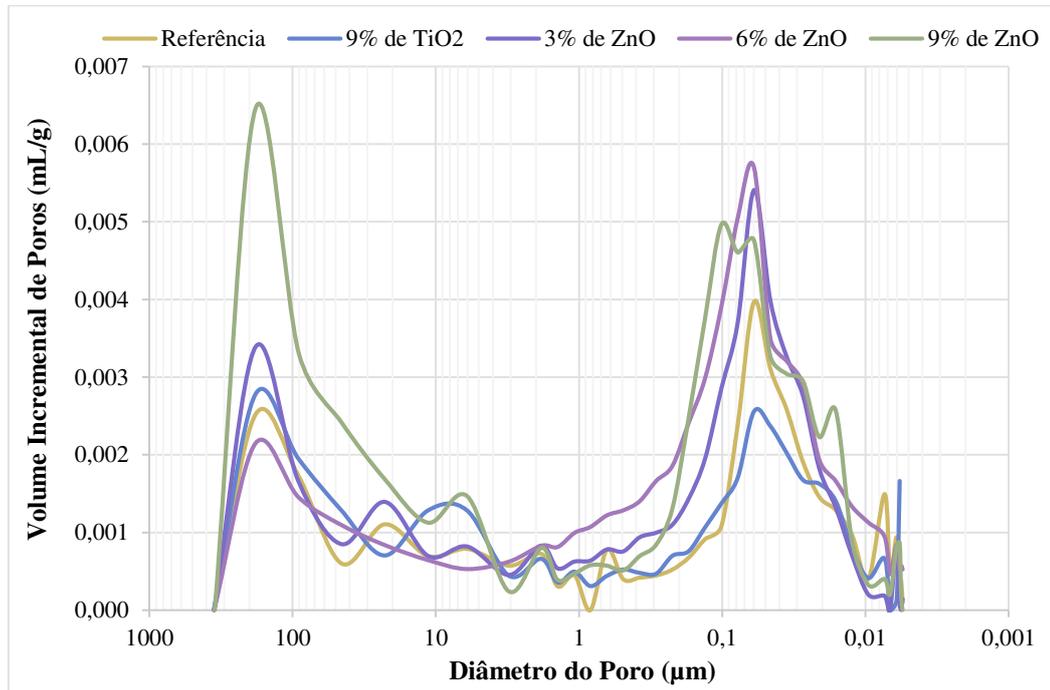
Fonte: Elaboração Própria.

Conforme exibe a Figura 39, o volume acumulado de poros da argamassa de referência foi de 0,03646 mL/g. Para a argamassa nanomodificada com 9% de TiO₂ este volume foi de 0,03434 mL/g e para as argamassas nanomodificadas com 3, 6 e 9% de ZnO foi de 0,04709, 0,05803 e 0,06116 mL/g, respectivamente. Pode-se observar que as argamassas de referência e com TiO₂ exibem um volume acumulado de poros semelhante. Já as argamassas com ZnO apresentam um maior volume de poros acumulados em relação à referência, e este valor é maior para maiores adições do semicondutor na argamassa.

A porosidade total da argamassa de referência foi de 8,44%, da argamassa com 9% de TiO₂ foi de 7,99% e das argamassas com 3, 6 e 9% de ZnO foram de, respectivamente, 10,67%, 13,38% e 13,40%. Pode-se concluir que a adição de TiO₂ favoreceu a diminuição da porosidade total da argamassa. Já a adição de ZnO produziu argamassas mais porosas devido sua influência na cinética das reações de hidratação do cimento, como visto na calorimetria por condução isotérmica. A porosidade é maior nas argamassas com maiores teores de ZnO e isso reflete negativamente na resistência mecânica das argamassas.

A Figura 40 mostra os diâmetros dos poros das argamassas nanomodificadas e de referência em função do volume incremental de poros.

Figura 40 - Volume Incremental de Poros x Diâmetro de Poros (28 dias de cura)



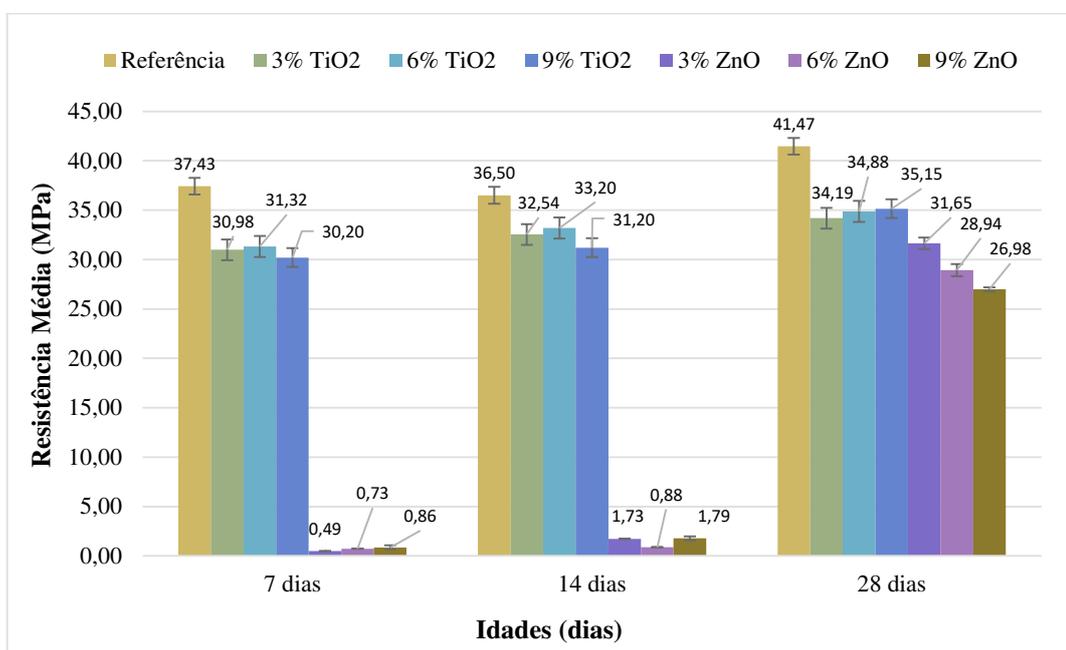
Fonte: Elaboração Própria.

Quanto à distribuição de poros, conforme a Figura 40 e a classificação de poros proposta pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a argamassa nanomodificada com 9% de TiO₂ apresentou, em relação a referência, um volume de macroporos ($\geq 0,5 \mu\text{m}$) ligeiramente maior e uma redução no volume de microporos ($\geq 0,0025 \mu\text{m}$), que favoreceu a densificação microestrutural da matriz cimentícia. Já a adição de ZnO, de maneira geral, conduziu a um maior volume de macroporos e microporos em relação à referência, produzindo argamassas mais porosas, que predizem menores resistências mecânicas.

4.5.3 Resistência à compressão simples

A Figura 41 apresenta gráficos comparativos dos ensaios de resistência à compressão simples para as amostras de referência e com adição de 3, 6 e 9% de TiO₂ e ZnO. Os ensaios ocorreram com 7, 14 e 28 dias de cura e cada resultado representa a média da resistência obtida de 3 CPs.

Figura 41 - Gráficos Comparativos da Resistência à Compressão Simples



*Barras de erros: desvio padrão.

Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura 41 que a maior resistência à compressão foi obtida para a argamassa de referência. Ainda, com o aumento das idades, houve um incremento na resistência à compressão simples de todas as amostras. Contudo, para as argamassas com ZnO, os ganhos de resistência ocorreram sobretudo na idade de 28 dias. Para estas argamassas, as resistências à compressão em 7 e 14 dias foram extremamente baixas, ressaltando o observado durante os ensaios de calorimetria, onde o ZnO retardou prolongadamente o início das reações de hidratação do cimento.

As argamassas produzidas com TiO₂, para todas as idades, exibiram menores resistências em relação à referência, não havendo uma influência significativa e bem definida quanto ao teor incorporado de nanomaterial.

Tendo em vista os resultados obtidos nos ensaios de calorimetria, seria correto esperar um aumento da resistência à compressão simples das argamassas produzidas com TiO₂, pois verificou-se maior calor total liberado durante as reações de hidratação do cimento, indicando uma aceleração na cinética das reações durante as primeiras 100 horas. Contudo, contrabalanceando o efeito positivo nas reações de hidratação de cimento, a presença do TiO₂ dificultou a obtenção de uma pasta homogênea, onde se observaram aglomerados de TiO₂ na

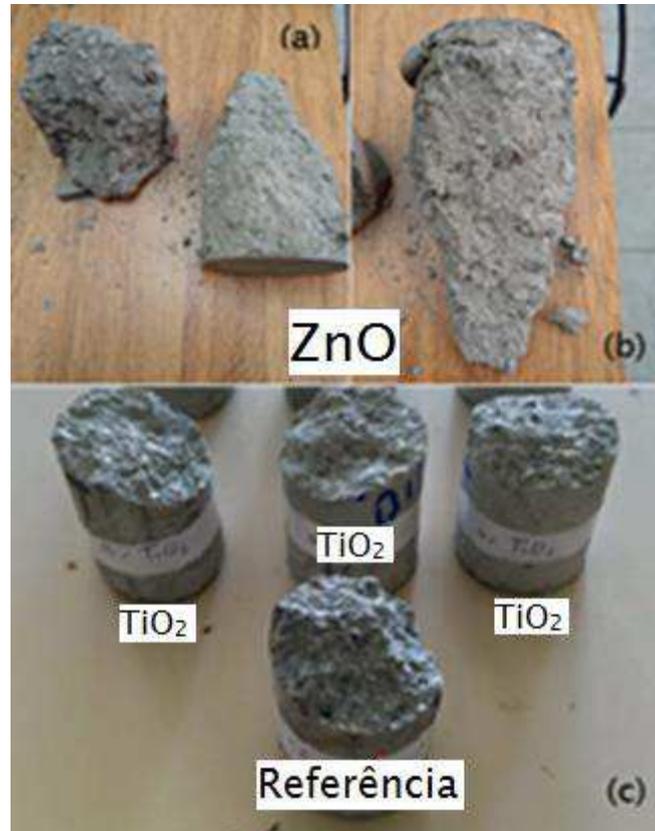
mistura durante a produção das argamassas. Estes aglomerados, além de influenciarem na capacidade fotocatalítica da argamassa, afetam negativamente a resistência mecânica através da formação de pontos microestruturais frágeis espalhados pela matriz cimentícia. Por esse motivo, acredita-se, que os valores de resistência das argamassas com TiO_2 foram menores do que os valores da referência. Os resultados convergem com os resultados obtidos nas pesquisas de Melo (2011), Rossini (2012), Meng *et al.* (2012) Lucas *et al.* (2012) e Lu *et al.* (2015).

As argamassas produzidas com ZnO exibiram os menores valores de resistência à compressão simples durante os ensaios. Para os teores de 3, 6 e 9% os valores de resistência foram de, respectivamente, 31,65, 28,94 e 26,61 MPa. A resistência foi menor quanto maior a incorporação do semicondutor. Os resultados de resistência à compressão corroboram com os obtidos nos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, onde o aumento do teor de ZnO na argamassa produziu matrizes cimentícias mais porosas.

O comportamento das argamassas nanomodificadas com ZnO é explicado por Arligue *et al.* (1990) e Mollah *et al.* (1995). Segundo os autores, a presença das partículas do material na argamassa que produzem uma camada amorfa e impermeável de hidrozincato de cálcio, que envolvem a superfície dos produtos de hidratação da pasta, como o C_3S e, conseqüentemente, prejudicam o desenvolvimento da resistência à compressão típica para estas idades de uma matriz cimentícia comum.

A Figura 42 mostra a estrutura interna de um CP produzido com ZnO, após o ensaio de compressão simples (28 dias), além da estrutura interna de CPs de argamassa de referência e com TiO_2 .

Figura 42 - Estrutura Interna dos CPs (28 dias) Produzidos com (a) e (b) 9% de ZnO, (c) Referência e 9% de TiO₂



Fonte: Elaboração Própria.

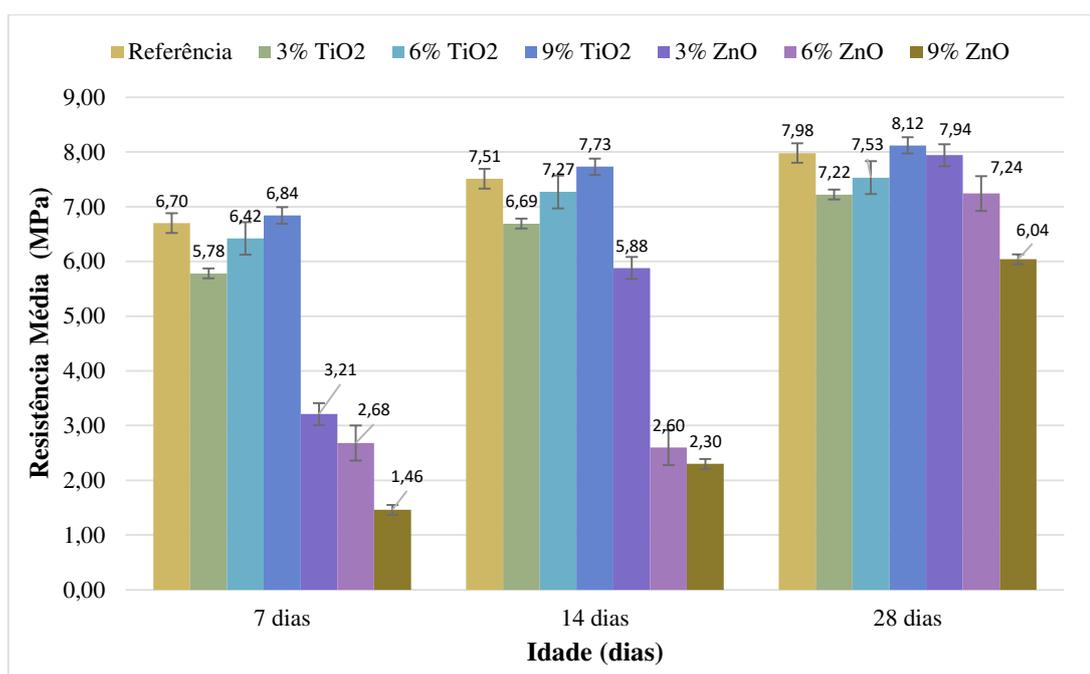
É possível observar que os CPs com ZnO apresentaram uma matriz cimentícia de aparência seca, porosa e esfarelenta, diferente da matriz dos CPs de referência e com TiO₂, que apresentam uma estrutura mais rígida e compacta. Ressalta-se que a Figura 42 apresenta CPs que foram fraturados unicamente para exibir suas estruturas internas, não caracterizando as rupturas sofridas pelas amostras durante os ensaios de compressão simples.

Em relação a NBR 9781/2013, que estabelece o valor mínimo de resistência à compressão simples de peças de concreto para vias de baixo e médio volume de tráfego (≥ 35 MPa aos 28 dias), as peças com 3 e 6% de TiO₂ praticamente atendem a este valor (34,19 e 34,88 MPa, respectivamente) e 9% mostra-se superior (35,15 MPa), assim como a de referência (41,48 MPa). Contudo, todas as peças com incorporação de ZnO não satisfazem ao valor mínimo da norma.

4.5.4 Resistência à tração na flexão

A Figura 43 mostra os gráficos comparativos dos ensaios de resistência à tração na flexão para os CPs de referência e com adições de 3, 6 e 9% de TiO_2 e ZnO . Os resultados correspondem a média da resistência obtida de 3 CPs ensaiados.

Figura 43 - Gráficos Comparativos da Resistência à Tração na Flexão



*Barras de erros: desvio padrão.

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme exibe a Figura 43, a maior resistência à tração na flexão foi obtida pela argamassa com 9% de TiO_2 , para todas as idades. Houve um incremento nos valores de resistência, para todas as amostras, com o aumento das idades. Assim como nos ensaios de resistência à compressão simples, as argamassas com ZnO apresentaram ganhos de resistência à tração sobretudo aos 28 dias. As resistências destas argamassas aos 7 e 14 dias foram muito baixas em relação à referência e às argamassas com TiO_2 , consolidando os resultados de calorimetria, onde o ZnO retardou a cinética das reações de hidratação do cimento, não havendo liberação de calor de hidratação significativo durante 98 horas de ensaio.

As argamassas produzidas com 3 e 6% de TiO_2 , para todas as idades, exibiram resistências ligeiramente menores em relação à referência. Já a adição de 9% de TiO_2 produziu um efeito positivo, gerando valores de resistência ligeiramente superiores a referência, em todas as idades. Acredita-se, que este efeito seja decorrente da densificação e preenchimento da microestrutura, que reduz a porosidade das argamassas, conforme apontado pela porosimetria. No caso das argamassas com ZnO , quanto maior foi o teor de nanomaterial incorporado, menor foi a resistência à tração na flexão. Credita-se isso a inibição das reações de hidratação do cimento e maior porosidade da matriz cimentícia.

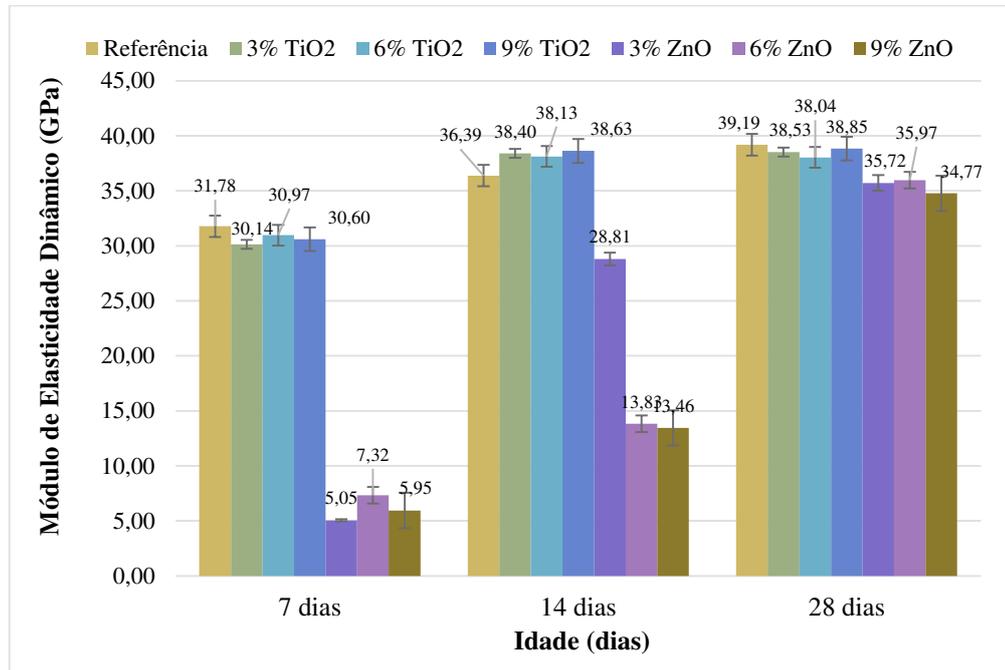
Os resultados obtidos em relação à adição de TiO_2 convergem com os apresentados por Lucas *et al.* (2012) e Li *et al.* (2019). Outros autores mostram comportamentos distintos de matrizes cimentícias com incorporação de TiO_2 : Meng *et al.* (2012) concluíram que adições de pequenos teores de TiO_2 geram incrementos poucos significativos na resistência à tração do composto cimentício. Para Kumari *et al.* (2016), adições de até 3% mostraram, de maneira geral, um aumento na resistência à compressão simples e diminuição na tração à flexão.

A resistência à tração na flexão, ao contrário da compressão simples, não apresenta nenhum valor mínimo estabelecido por norma brasileira para utilização das PPCs na pavimentação. Contudo, a fim de comparar os resultados obtidos com normativas internacionais, a europeia BS EM-1388 considera o limite mínimo de 3,8 MPa aos 28 dias para argamassas destinadas ao uso em pavimentos. Assim, todas as peças analisadas nos ensaios estariam em conformidade com a norma.

4.5.5 Módulo de elasticidade dinâmico

Os resultados dos ensaios de módulo de elasticidade dinâmico são exibidos na Figura 44. Os valores referem-se a média do ensaio de três amostras para cada grupo avaliado.

Figura 44 - Gráficos Comparativos de Módulo de Elasticidade Dinâmico



*Barras de erros: desvio padrão.

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme apresenta a Figura 44, as argamassas de referência e com TiO₂ (3, 6 e 9%) possuem módulos de elasticidade dinâmico semelhantes nas idades de 7 e 28 dias. A exceção foi os valores de módulo aos 14 dias, onde as argamassas com TiO₂ mostram-se ligeiramente superiores à referência. As argamassas com ZnO exibem um módulo muito baixo em relação à referência e às argamassas com TiO₂ aos 7 e 14 dias, com o aumento desse valor ocorrendo apenas aos 28 dias.

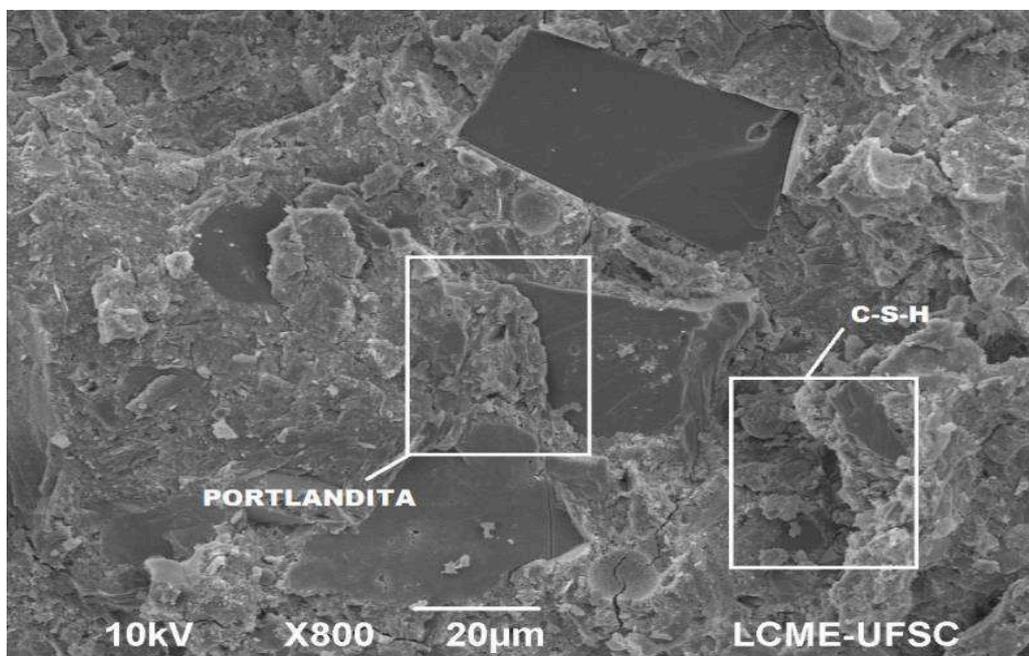
As argamassas produzidas com TiO₂ e ZnO, para todas as idades, não indicaram influência significativa e bem definida quanto ao teor incorporado de nanomaterial na argamassa. Já o período de cura aumentou os valores de módulos até os 14 dias das amostras de TiO₂. Aos 28 dias, os valores mantiveram-se praticamente iguais. No caso do ZnO, as argamassas apresentaram valores de módulo de elasticidade dinâmico próximos à referência apenas aos 28 dias, devido ao retardo da hidratação do cimento que o semicondutor produz na argamassa em idades iniciais, conforme exibiram os resultados de calorimetria. A exceção foi o teor de 3% que aos 14 dias mostrou um valor de módulo dinâmico mais elevado.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O objetivo principal desta análise foi avaliar a influência da adição dos nanomateriais na composição das argamassas através da identificação das fases relacionadas à hidratação do cimento e suas reações cinéticas. Assim, foram analisadas amostras de referência (sem adição) e amostras com adições de 3, 6 e 9% de ZnO e TiO₂, retiradas do interior dos CPs utilizados no ensaio de resistência à compressão simples (28 dias).

A Figura 45 exibe uma captura de imagem do MEV da amostra de referência.

Figura 45 – Micrografia: Amostra de Referência (Ampliação 800x) (28 dias)

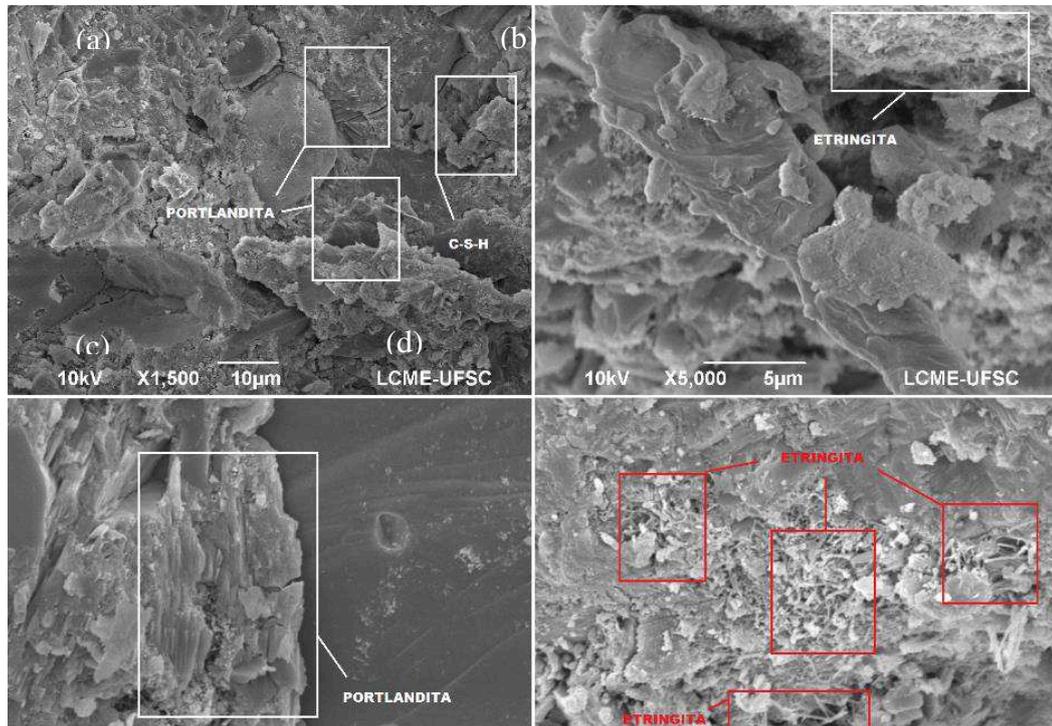


Fonte: Elaboração Própria.

Através da perspectiva geral da estrutura interna das argamassas de referência, exibida pela Figura 45 é possível observar uma estrutura muito compacta, sem evidência de volume significativo de poros, inerente à curva granulométrica e a compactação da argamassa, e com presença de considerável de volume dos produtos da hidratação na microestrutura da pasta de cimento endurecida e na zona de transição pasta-agregado.

As diferentes ampliações de ensaio, conforme exibe a Figura 46, permitem uma análise mais detalhada das fases presentes na amostra de referência.

Figura 46 – Micrografia: Amostra de Referência (Diferentes Ampliações) (28 dias)



Fonte: Elaboração Própria.

A Figura 46 (a) exibe uma ampliação com magnitude de 1.500x, onde é possível observar a presença de formações C-S-H, destacado na imagem, caracterizado por apresentar uma morfologia variando de fibras pouco cristalinas até retículos cristalinos. Ainda é possível identificar formações de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), também chamados de portlanditas, denotado pelos cristais grandes sob forma de prismas hexagonais.

Por sua vez, na Figura 46 (b) com magnitude de 5.000x, percebe-se a concentração de $\text{C}_6\text{ASH}_{32}$, denominada etringita e caracterizada pela sua cristalização trigonal semelhante a agulhas, que são produtos das reações de hidratação e igualmente responsáveis pelo desenvolvimento de resistência.

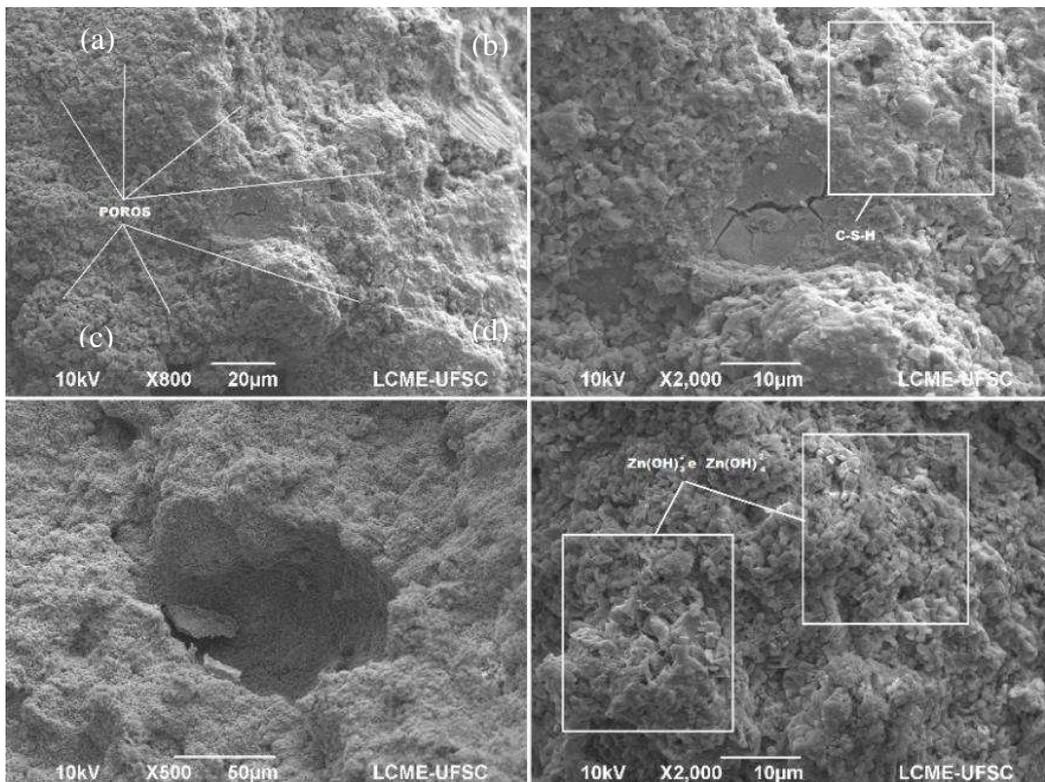
As Figuras 46 (c) e (d) destacam a presença de portlandita na interface entre a pasta e o agregado e da etringita distribuída por toda região de um poro da matriz cimentícia, respectivamente.

As argamassas de referência apresentaram bons resultados nos ensaios de resistência à compressão simples (41,48 MPa aos 28 dias) e tração na flexão (7,98 MPa aos 28 dias), conjuntamente com elevado módulo de elasticidade dinâmico (37,19 GPa aos 28 dias) e baixa

porosidade (8,44%). Logo, as imagens obtidas pelas micrografias corroboram com este comportamento observado, com a nítida presença de produtos de hidratação da pasta largamente distribuídos pela matriz cimentícia das amostras, além da estrutura muito compacta e sem evidência de volume significativo de poros.

A Figura 47 apresenta o MEV em diferentes magnitudes de ampliação das amostras produzidas com incorporação de 3% de ZnO.

Figura 47 – Micrografia: Amostra com 3% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)



Fonte: Elaboração Própria.

As imagens obtidas pelo MEV expõem uma microestrutura de aparência esponjosa, com um volume muito maior de poros em comparação com a referência, visíveis até mesmo em magnificações de 800x, como ilustra a Figura 47 (a). Na região de transição, Figura 47 (b), é possível verificar a presença de C-S-H na pasta de cimento hidratado junto ao agregado. Não foram encontrados cristais de portlandita, comuns principalmente nesta região em matrizes cimentícias, e nem de etringita na amostra analisada.

Como exibido nos itens 4.5.3 e 4.5.4, as argamassas produzidas com ZnO, ao longo do tempo, desenvolvem resistência mecânica devido à formação de hidrozincatos de cálcio após a quebra da membrana impermeável que cobrem os anidros em idades iniciais. Mesmo assim,

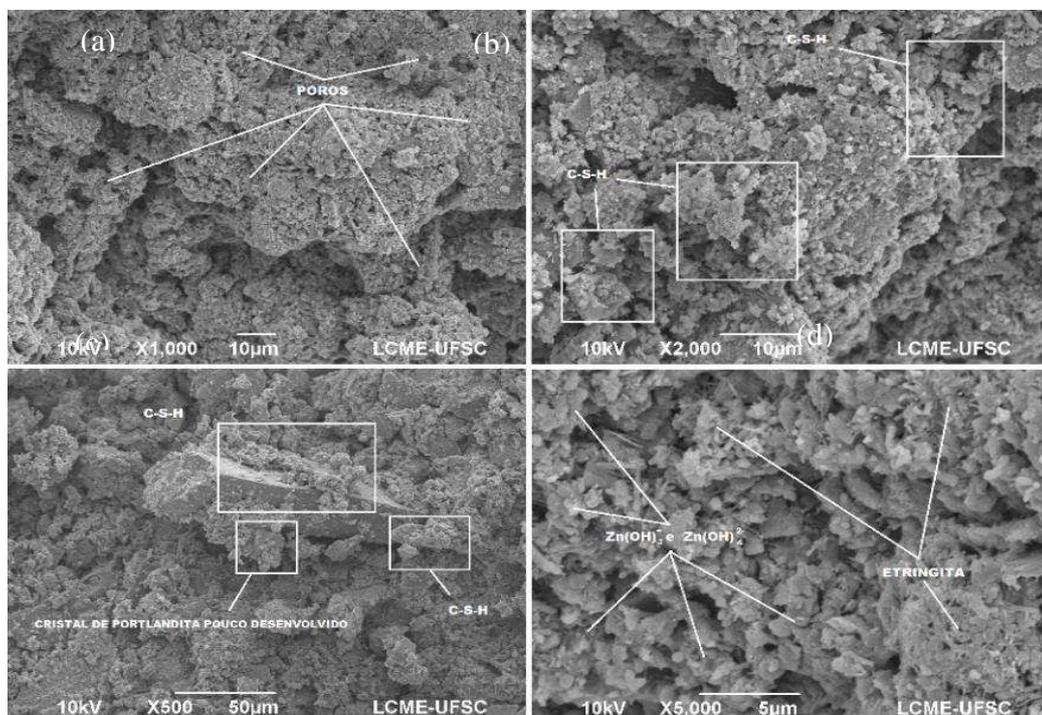
os resultados são, em geral, mais baixos do que os de referência e amostras com TiO_2 . A micrografia denotou uma matriz cimentícia com deficiência na formação e na homogeneidade de distribuição dos produtos comuns à hidratação do cimento. Tal fato é indicativo da influência negativa do ZnO , principalmente nas idades iniciais das argamassas, e que esta compromete seu desempenho mecânico.

As Figuras 47 (c) e (d) exibem o interior de um poro na amostra onde nota-se a formação de um produto de hidratação, semelhante à estrutura tetraédrica comum as zeólitas (aluminossilicatos hidratados). Tal arranjo, segundo Querol *et al.* (2002), forma uma cavidade na qual estão alojados contra-íons (metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos), conferindo-lhes características como capacidade de troca iônica e de adsorção.

No caso das amostras, trata-se de espécies aniônicas $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ presentes no produto de hidratação pois são formações comuns envolvendo Zn em um meio altamente alcalino como a pasta de cimento, que apresenta um pH de aproximadamente 13.

São exibidos na Figura 48 os resultados do MEV em diferentes magnitudes de ampliação das amostras produzidas com 6% de ZnO .

Figura 48 - Micrografia: Amostra com 6% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)



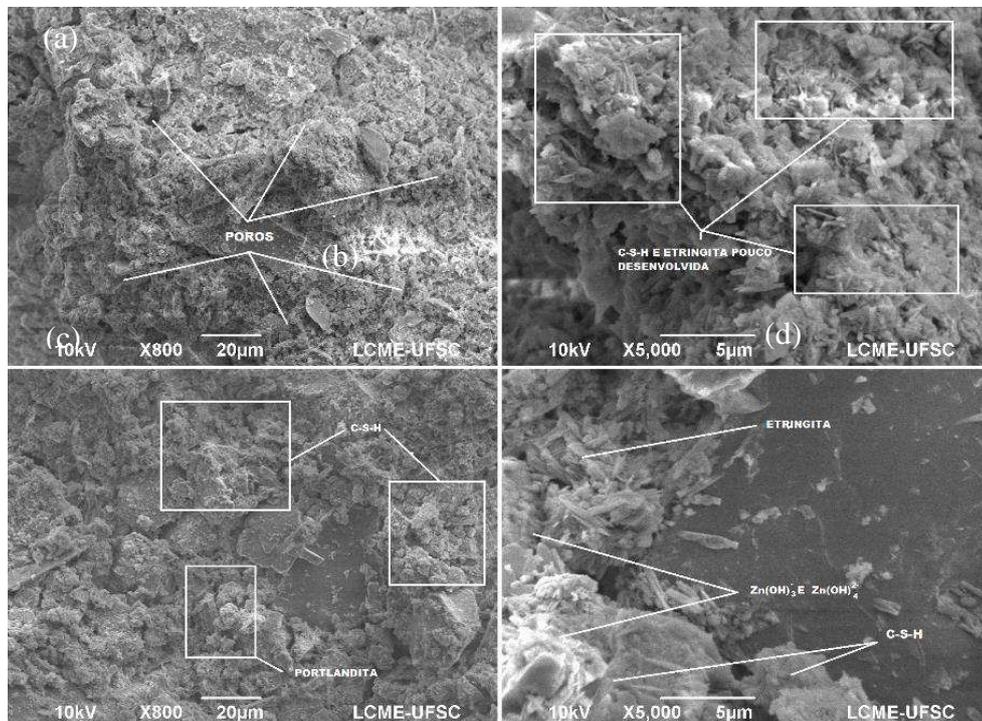
Fonte: Elaboração Própria.

Conforme a Figuras 48 (a) e (b), as amostras com 6% de ZnO possuem uma microestrutura interna bastante porosa, com poros de grandes dimensões por toda região da pasta do cimento. É possível identificar porções de C-S-H distribuídos de forma muito heterogênea. Na região de transição entre a pasta e o agregado, Figura 48 (c), fica nítida a deficiência de aderência entre estes, denotados pelo pouco material endurecido em torno do grão, como C-S-H e CH, e pela quase ausência de fases típicas da região, como cristais de portlandita mais bem estruturados.

Foram observados ainda, diferentemente das amostras com 3% de ZnO, espécies de Zn(OH)_3^- e Zn(OH)_4^{2-} acompanhados com formações de etringitas na pasta endurecida de cimento, menores do que as presentes na referência, como mostra a Figura 48 (d). A presença destes hidróxidos de zinco está diretamente relacionada com a inibição da hidratação da pasta de cimento, o que justifica o fato de que maiores teores de ZnO produziram os piores resultados durante os ensaios mecânicos realizados.

A Figura 49 aponta os resultados obtidos no MEV de amostras produzidas com 9% de ZnO adicionados nas argamassas estudadas.

Figura 49 - Micrografia: Amostra com 9% de ZnO (Diferentes Ampliações) (28 dias)

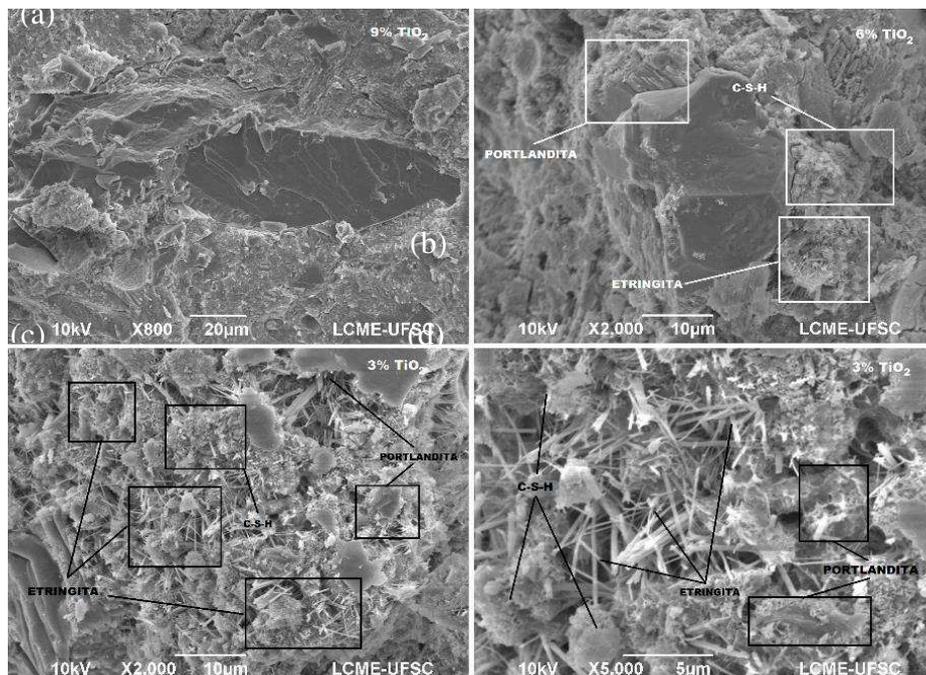


Fonte: Elaboração Própria.

As amostras com 9% de ZnO mostraram a mesma tendência de porosidade em sua microestrutura interna do que peças com adição de 3 e 6%, como pode ser visto na Figura 49 (a). A pasta de cimento endurecida (Figura 49 (b)) exibe formações de C-S-H ligados a espécies em formas de agulhas curtas, sendo provavelmente cristalizações de etringitas pouco desenvolvidas. Na região de transição do agregado com a pasta de cimento, Figuras 49 (c) e (d), percebe-se a presença de produtos de hidratação comuns da região de transição, contudo, também a presença de $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. A presença destes compostos na zona de transição implica na formação de pontos frágeis na matriz da argamassa, pois são causadores do retardo da hidratação, impedindo que uma estrutura densa e resistente seja formada. As constatações obtidas pela análise da micrografia fundamentam o baixo desempenho mecânico das argamassas produzidas com ZnO, onde percebe-se que as adições prejudicaram a cinética de hidratação do cimento, formando matrizes mais frágeis e porosas em relação às argamassas de referência e com TiO_2 , reduzindo drasticamente os valores de resistência à compressão simples e tração na flexão, conjuntamente com menores módulos de elasticidade dinâmico.

Os resultados do MEV para as amostras produzidas com adição de TiO_2 são exibidos na Figura 50.

Figura 50 - Micrografia: Amostras com 3, 6 e 9% de TiO_2 (Diferentes Ampliações) (28 dias)

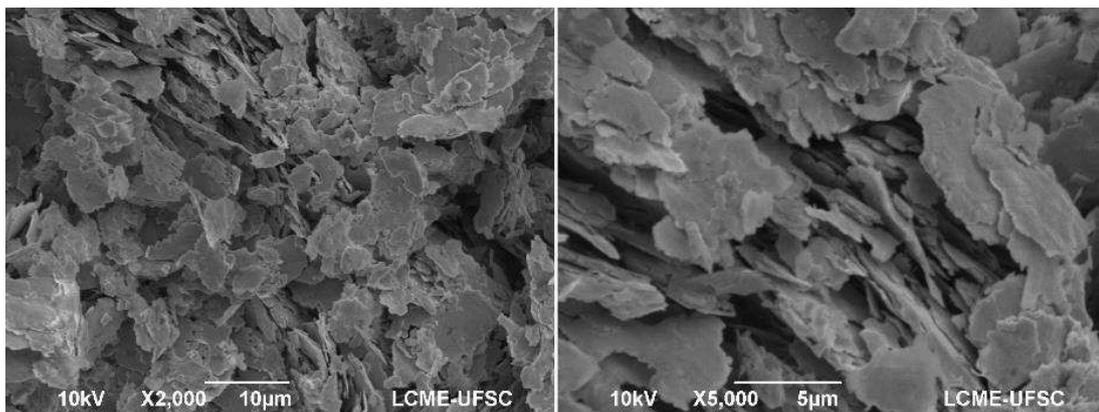


Fonte: Elaboração Própria.

Na Figura 50 (a), a microestrutura da amostra com 9% de TiO_2 mostra-se muito densa e sólida, sem presença de poros significativos e com grande volume de produtos de hidratação na região da pasta do cimento e na região de transição. Na interface pasta-agregado da amostra com 6% de TiO_2 , exibida pela Figura 50 (b), a pasta apresenta grande presença de C-S-H, cristais de portlandita hexagonais bem estruturados e agulhas de etringita aderidos ao agregado. Por toda região de pasta endurecida, é possível visualizar a massiva presença de portlandita, etringita, C-S-H e sufoaluminatos de cálcio (exibidos na Figura 48), conforme apresentam as Figuras 50 (c) e (d) referentes às amostras com 3% de TiO_2 .

A Figura 51 exibe uma captura de imagem de maior magnificação (2.000 e 5.000x) do sulfoaluminato de cálcio, resultado da hidratação da pasta de cimento.

Figura 51 - Micrografia: Amostra com TiO_2 (Ampliações de 2.000 e 5.000x) (28 dias)



Fonte: Elaboração Própria.

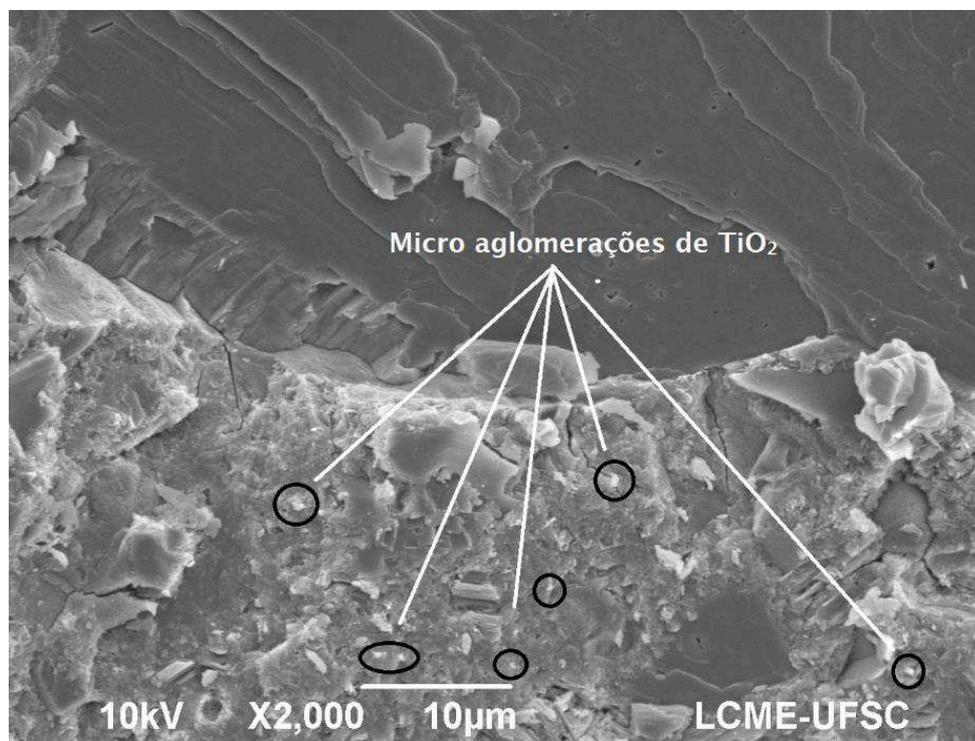
Todos os teores de TiO_2 adicionados tiveram influência positiva no desenvolvido de uma microestrutura muito densa e compacta, com grande volume de produtos de hidratação. A adição de TiO_2 na matriz cimentícia estudada mostrou influência nas reações cinéticas da pasta, aumentando a taxa de calor liberado durante a hidratação, como observado nos resultados de calorimetria. Tais fatos são denotados, além da análise visual proporcionada pelo MEV, pelos resultados dos ensaios mecânicos (superiores às amostras de referência em alguns casos).

Entretanto, é necessário ressaltar que, embora o TiO_2 tenha produzido este efeito benéfico de aumentar o calor total liberado durante as reações cinéticas de hidratação da pasta, os resultados nos ensaios de compressão simples exibiram uma diminuição nos valores em relação à referência. Esta diminuição na resistência é creditada à dificuldade em se realizar a homogeneização e dispersão do nanomaterial no cimento Portland. Por se tratar de um material

extremamente fino e de dimensões bastante reduzidas (diâmetro de 10 nm), a formação de pequenos grumos durante a mistura é algo difícil de evitar. Além disso, a pouca quantidade de água na argamassa seca, impossibilita que o nanomaterial seja disperso na água de amassamento através de técnicas de sonicação, que poderiam produzir uma melhor distribuição destes na matriz cimentícia, potencializando seu efeito benéfico.

A Figura 52 exibe a micrografia de uma amostra produzida com TiO_2 e destaca algumas aglomerações formadas pelo nanomaterial na matriz cimentícia.

Figura 52 - Micrografia: Formação de Aglomerações de TiO_2 (28 dias)



Fonte: Elaboração Própria.

Conforme a Figura 52, é possível verificar vários aglomerados de TiO_2 na matriz cimentícia. Estas aglomerações prejudicam o desempenho mecânico das argamassas pois há formação de pontos frágeis na matriz cimentícia da pasta, que podem “induzir o caminho” da fratura das peças durante as solicitações de cargas impostas. Assim, pode-se concluir, que uma técnica de mistura que produza maior homogeneidade destes materiais, pode implicar em

aumentos de resistência mecânica das argamassas fotocatalíticas, uma vez que as partículas de TiO_2 dispersas na matriz são pontos de nucleação de cristais como o C-S-H.

4.6 APLICAÇÃO DOS RESULTADOS

Esta etapa da pesquisa consistiu na aplicação dos resultados obtidos em laboratório, visando quantificar o total de NO_x que é possível degradar por duas pistas hipotéticas de pavimentação fotocatalítica com 1 km de extensão e 10 m de largura, ao longo do mês de janeiro de 2017, na cidade de Florianópolis-SC, produzidas com peças de 9% de ZnO e 9% de TiO_2 . A escolha do teor baseou-se na premissa de que maiores teores incorporados produziram maior eficiência fotocatalítica em ambos os casos durante os ensaios laboratoriais.

Quanto às variáveis ambientais, optou-se pelo uso das curvas com taxa de fluxo de 1 l/min, que indicam baixa velocidade de ventos. Por sua vez, a escolha das curvas com umidade relativa de $70 \pm 5\%$ foram adotadas devido a média da umidade relativa do ar medida no mês considerado (janeiro), que será apresentada nas Tabelas 34 e 35.

No levantamento do quantitativo de NO_x degradado para o mês proposto, os dias foram classificados em ensolarados, nublados e chuvosos, através de observação visual realizada neste período. Dias chuvosos foram desconsiderados para o levantamento da quantidade de NO_x degradado, visto que a fotocatalise heterogênea só ocorre na presença de radiação UV-A suficiente e com a superfície das peças na condição não saturada e sem lâmina de água. Ao todo, no mês de janeiro, foram observados:

- 14 dias de condição “ensolarado”;
- 16 dias de condição “nublado”;
- 1 dia de condição “chuvoso”.

Logo, para o levantamento do total de NO_x degradado para o mês de janeiro/2017, foram considerados o monitoramento de um dia característico (ensolarado) e outro (nublado). A radiação UV-A foi monitorada a cada meia hora, das 7:00 às 19:00, totalizando 25 medições para cada um dos dias.

A Tabela 34 exibe o resultado do monitoramento de um dia ensolarado do mês de janeiro, considerando a radiação UV-A e umidade relativa medidas, além das características dos períodos do dia.

Tabela 34 - Monitoramento das Condições Climáticas do Dia 26/01/2017 (Ensolarado)

Tempo				
Hora	Fração das Horas do Dia	Radiação UV-A (W/m²)	UR (%)	Características do Dia
7:00	0,292	0,96	84	Céu claro, poucas nuvens
7:30	0,313	3,06	80	Céu claro, poucas nuvens
8:00	0,333	5,13	70	Céu claro, poucas nuvens
8:30	0,354	6,29	74	Céu claro, poucas nuvens
9:00	0,375	10,90	70	Céu claro e sem nuvens
9:30	0,396	15,20	65	Céu claro e sem nuvens
10:00	0,417	20,90	61	Céu claro e sem nuvens
10:30	0,438	28,10	54	Céu claro e sem nuvens
11:00	0,458	34,60	56	Céu claro e sem nuvens
11:30	0,479	39,00	53	Céu claro e sem nuvens
12:00	0,500	46,40	54	Céu claro e sem nuvens
12:30	0,521	51,90	47	Céu claro e sem nuvens
13:00	0,542	58,10	43	Céu claro e sem nuvens
13:30	0,563	57,50	42	Céu claro e sem nuvens
14:00	0,583	59,40	47	Céu claro e sem nuvens
14:30	0,604	59,00	46	Céu com nuvens
15:00	0,625	52,40	56	Céu com nuvens
15:30	0,646	46,30	55	Céu com nuvens
16:00	0,667	39,20	58	Parcialmente nublado
16:30	0,788	28,21	60	Céu nublado
17:00	0,708	21,35	66	Céu nublado
17:30	0,729	12,18	78	Céu nublado
18:00	0,750	5,64	83	Céu nublado
18:30	0,771	2,67	85	Céu nublado
19:00	0,792	1,08	85	Céu nublado
Média U.R. (%)			63	

Fonte: Elaboração Própria.

Por sua vez, a Tabela 35 exhibe o resultado do monitoramento de um dia nublado do mês de janeiro, considerando a radiação UV-A, a umidade relativa medidas e a característica de cada período do dia.

Tabela 35 - Monitoramento das Condições Climáticas do Dia 26/01/2017 (Nublado)

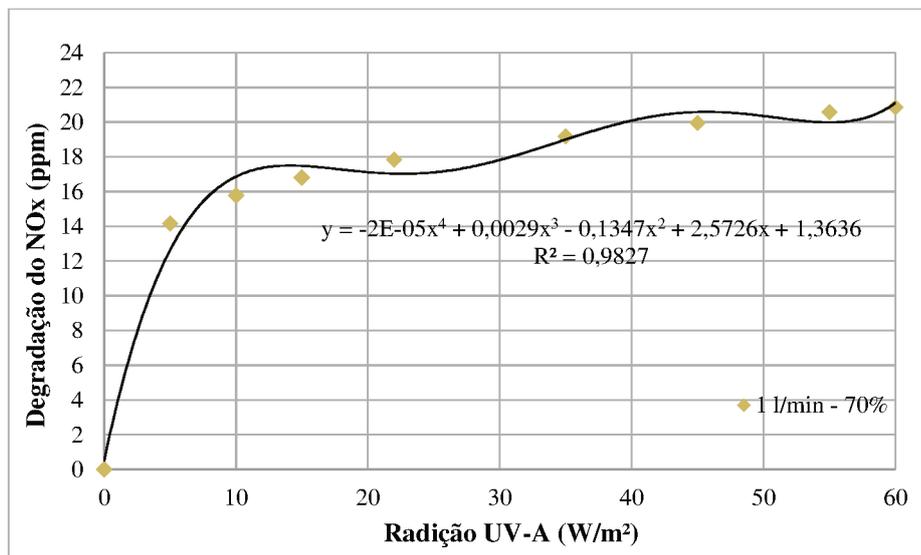
Tempo	Radiação UV-A	UR (%)	Características do Dia	
Hora	Fração das Horas do Dia (W/m²)			
7:00	0,292	0,7	83	Céu nublado
7:30	0,313	2,8	82	Céu nublado
8:00	0,333	5,2	78	Céu nublado
8:30	0,354	7,6	79	Céu nublado
9:00	0,375	9,8	81	Céu encoberto
9:30	0,396	11,8	77	Céu encoberto
10:00	0,417	13,5	73	Céu encoberto
10:30	0,438	14,9	72	Céu encoberto
11:00	0,458	16,0	77	Céu encoberto
11:30	0,479	17,0	76	Céu encoberto
12:00	0,500	17,9	79	Céu encoberto
12:30	0,521	18,6	74	Céu nublado
13:00	0,542	19,4	72	Céu nublado/sol aparente
13:30	0,563	20,1	75	Nublado / sol encoberto
14:00	0,583	20,8	74	Nublado / sol encoberto
14:30	0,604	21,5	74	Nublado/sol parcialmente encoberto
15:00	0,625	22,2	73	Céu nublado/sol aparente
15:30	0,646	22,7	75	Céu nublado/sol aparente
16:00	0,667	23,1	74	Nublado/sol parcialmente encoberto
16:30	0,688	23,1	76	Céu nublado/sol aparente
17:00	0,708	22,8	75	Céu nublado/sol aparente
17:30	0,729	21,9	74	Céu nublado/sol aparente
18:00	0,750	20,3	75	Céu nublado/sol aparente
18:30	0,771	17,9	75	Nublado / sol parcialmente encoberto
19:00	0,792	14,6	77	Nublado / sol parcialmente encoberto
Média U.R. (%)			63	

Fonte: Elaboração Própria.

A degradação de NO_x para uma maior faixa de radiação UV-A foi obtida através da aplicação de um modelo matemático de correlação baseado nos resultados dos ensaios fotocatalíticos em laboratório. As Figuras 53 e 54 exibem as curvas de degradação para essa maior faixa de radiação e os respectivos modelos de correlação utilizados, para peças

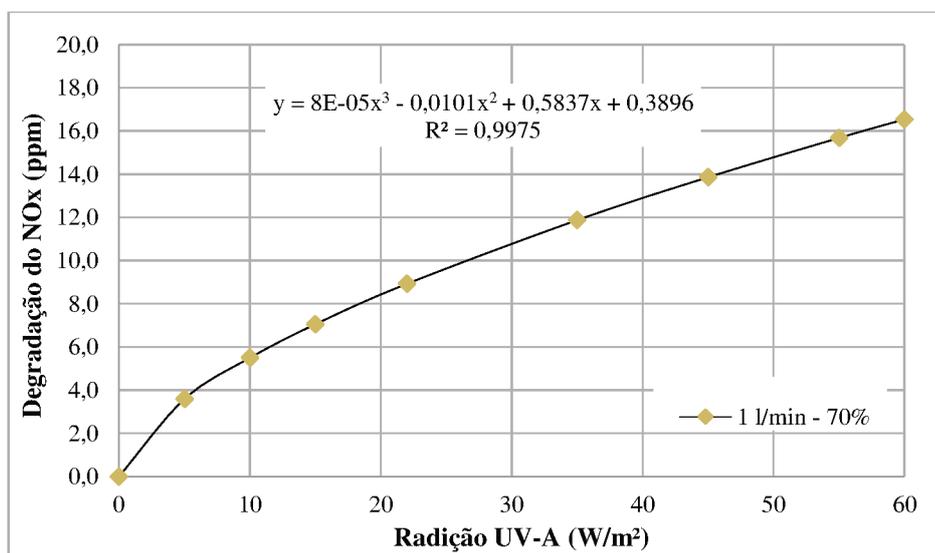
produzidas com 9% de TiO₂ e ZnO. Os modelos apresentam validade para o intervalo de radiação UV-A de 0 a 60 W/m².

Figura 53 - Curva de Degradação dos NOx (9% TiO₂, 1 l/min, 70% UR)



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 54 - Curva de Degradação dos NOx (9% ZnO, 1 l/min, 70% UR)

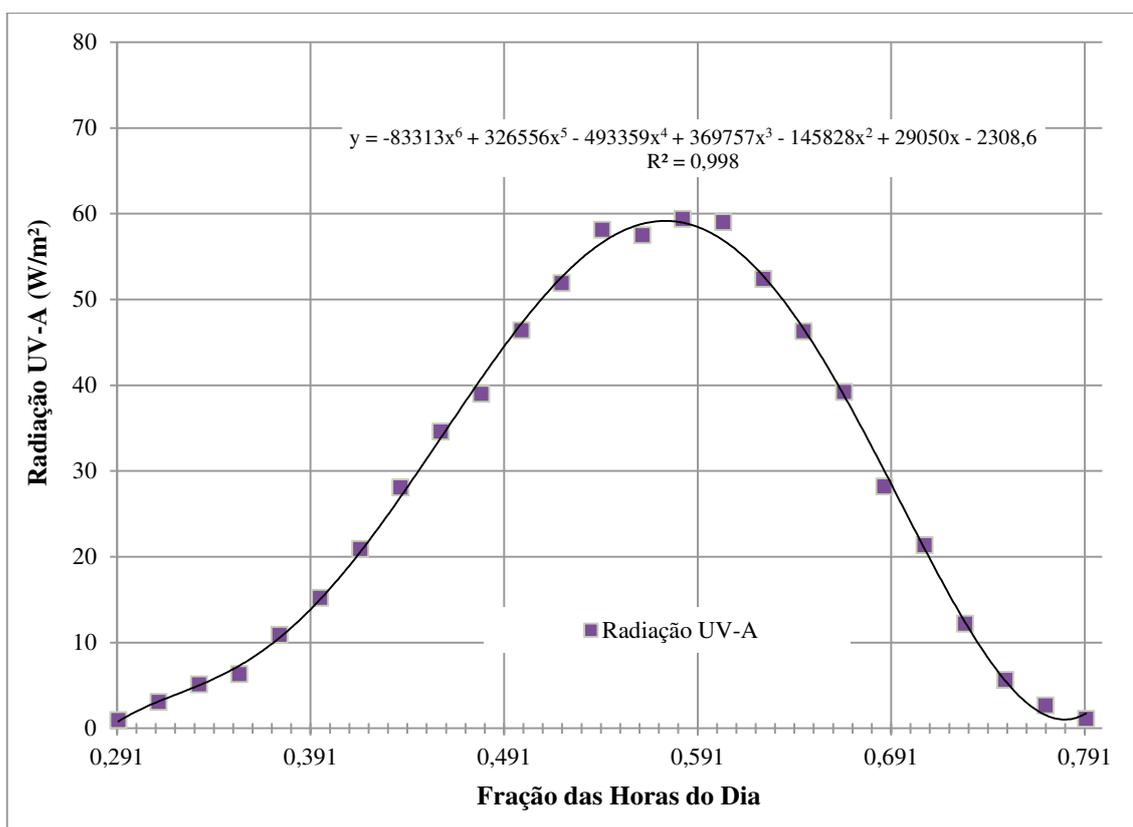


Fonte: Elaboração Própria.

Os dados da radiação UV-A apresentados nas Tabelas 34 e 35, que se referem a medições feitas em um dia ensolarado e nublado de janeiro, respectivamente, foram plotados

em um gráfico e uma função aplicada sobre os pontos. A Figura 55 apresenta o gráfico do monitoramento da radiação UV-A para um dia ensolarado em função da fração das horas do dia 26/01/2017.

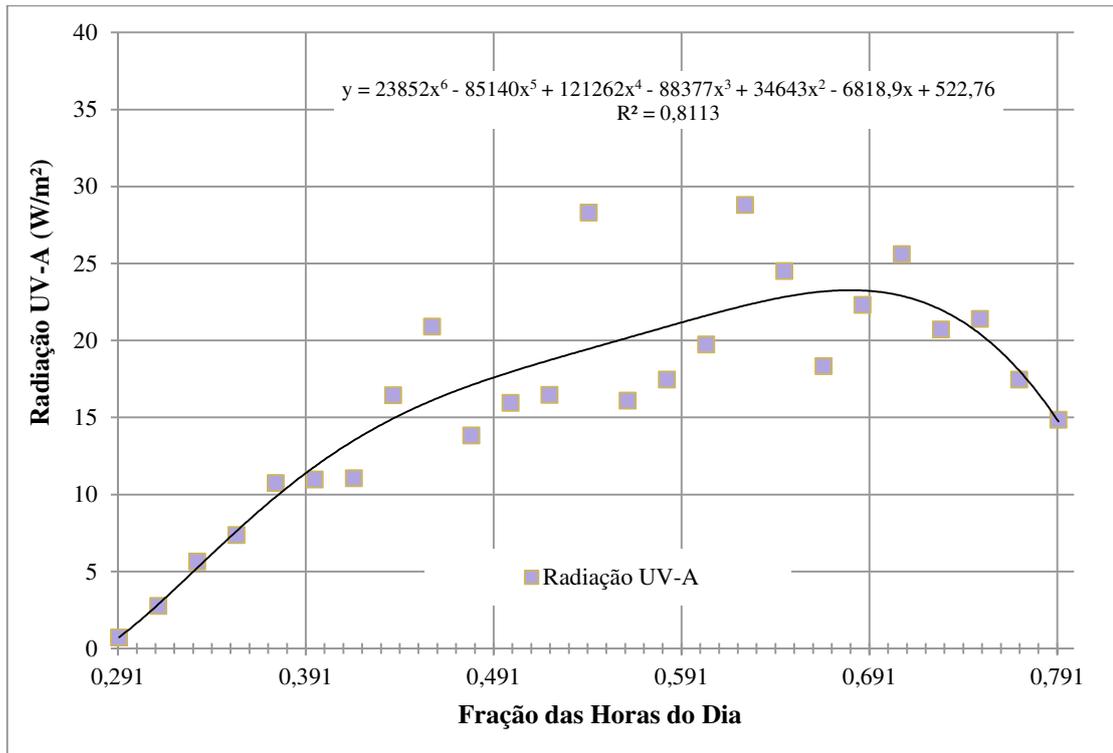
Figura 55 - Monitoramento da Radiação UV-A do Dia 26/01/2017 (Ensolarado)



Fonte: Elaboração Própria.

Já a Figura 56 exibe o gráfico do monitoramento da radiação UV-A para um dia nublado em função da fração das horas do dia 26/01/2017.

Figura 56 - Monitoramento da Radiação UV-A do Dia 26/01/2017 (Nublado)



Fonte: Elaboração Própria.

As medidas da radiação UV-A foram divididas em intervalos de 30 minutos e, a partir das funções apresentadas na Figura 55 (dia ensolarado) e Figura 56 (dia nublado), foi calculada a radiação UV-A média de cada intervalo. Essa radiação média foi aplicada nas funções de degradação de NO_x exibidas nas Figuras 53 e 54 que correspondem, respectivamente, as curvas para 9% de TiO₂ e 9% de ZnO. Dessa forma, obteve-se a degradação dos intervalos considerados.

A Tabela 36 mostra a degradação total de NO_x produzidas pelas peças com 9% de TiO₂ em um dia ensolarado de janeiro de 2017. Quanto as condições ambientais adotadas, a taxa de fluxo foi de 1 l/min, a umidade relativa do ar de 70 ± 5% W/m² e radiação UV-A foi a medida para cada fração das horas do dia. A concentração inicial de NO_x foi de 20 ppmv.

Tabela 36 - Degradação Total de NOx em um Dia Ensolarado (1 l/min, $70 \pm 5\%$ UR) para Peças de 9% de TiO₂

Intervalo de Tempo		Radiação Média	Degradação de NOx		Degradação de
Horas	Fração das Horas do Dia	do Intervalo (W/m ²)	ppmv	mg/m ²	NOx Acumulada (mg/m ²)
7:00-7:30	0,292-0,313	2,0	6,0	3,21	3,21
7:30-8:00	0,313-0,333	4,1	9,7	5,19	8,40
8:00-8:30	0,333-0,354	6,15	12,5	6,68	15,09
8:30-9:00	0,354-0,375	8,95	15,2	8,13	23,22
9:00-9:30	0,375-0,396	12,8	17,4	9,32	32,54
9:30-10:00	0,396-0,417	17,8	18,8	10,02	42,56
10:00-10:30	0,417-0,438	23,8	19,7	10,53	53,09
10:30-11:00	0,438-0,458	30,45	19,9	11,71	64,80
11:00-11:30	0,458-0,479	37,35	19,9	14,40	79,19
11:30-12:00	0,479-0,500	44,0	19,9	18,68	97,87
12:00-12:30	0,500-0,521	49,9	19,9	23,70	121,58
12:30-13:00	0,521-0,542	54,6	19,9	28,18	149,76
13:00-13:30	0,542-0,563	57,8	19,9	31,28	181,04
13:30-14:00	0,563-0,583	58,9	19,9	32,31	213,35
14:00-14:30	0,583-0,604	57,9	19,9	31,37	244,72
14:30-15:00	0,604-0,625	54,75	19,9	28,33	273,05
15:00-15:30	0,625-0,646	49,55	19,9	23,38	296,43
15:30-16:00	0,646-0,667	42,6	19,9	17,65	314,07
16:00-16:30	0,667-0,688	34,3	19,9	12,99	327,06
16:30-17:00	0,688-0,708	25,35	19,5	10,72	337,78
17:00-17:30	0,708-0,729	16,5	18,5	9,89	347,67
17:30-18:00	0,729-0,750	8,8	15,1	8,07	355,74
18:00-18:30	0,750-0,771	3,35	8,5	4,54	360,28
18:30-19:00	0,771-0,792	1,4	4,8	2,55	362,83

Fonte: Elaboração Própria.

Já a Tabela 37 mostra a degradação total de NOx produzidas pelas peças com 9% de TiO₂ em um dia nublado de janeiro de 2017. As condições ambientais foram as mesmas apresentadas na Tabela 34 (taxa de fluxo foi de 1 l/min, umidade relativa do ar de $70 \pm 5\%$ W/m² e radiação UV-A medida para cada fração das horas do dia). A concentração inicial de NOx foi de 20 ppmv.

Tabela 37 - Degradação Total de NOx em um Dia Nublado (1 l/min, $70 \pm 5\%$ UR) para Peças de 9% de TiO₂

Intervalo de Tempo		Radiação Média do Intervalo (W/m ²)	Degradação de NOx		Degradação de NOx Acumulada (mg/m ²)
Horas	Fração das Horas do Dia		ppmv	mg/m ²	
7:00-7:30	0,292-0,313	1,75	5,5	2,94	2,94
7:30-8:00	0,313-0,333	4,0	9,6	5,11	8,05
8:00-8:30	0,333-0,354	6,4	12,8	6,84	14,89
8:30-9:00	0,354-0,375	8,7	15,0	8,03	22,91
9:00-9:30	0,375-0,396	10,8	16,5	8,80	31,71
9:30-10:00	0,396-0,417	12,65	17,4	9,28	41,00
10:00-10:30	0,417-0,438	14,2	17,9	9,58	50,58
10:30-11:00	0,438-0,458	15,45	18,3	9,77	60,35
11:00-11:30	0,458-0,479	16,5	18,5	9,89	70,24
11:30-12:00	0,479-0,500	17,45	18,7	9,99	80,23
12:00-12:30	0,500-0,521	18,25	18,8	10,06	90,29
12:30-13:00	0,521-0,542	19	18,9	10,12	100,41
13:00-13:30	0,542-0,563	19,75	19,1	10,18	110,59
13:30-14:00	0,563-0,583	20,45	19,2	10,24	120,83
14:00-14:30	0,583-0,604	21,15	19,3	10,29	131,12
14:30-15:00	0,604-0,625	21,85	19,4	10,35	141,47
15:00-15:30	0,625-0,646	22,45	19,5	10,40	151,87
15:30-16:00	0,646-0,667	22,9	19,5	10,44	162,32
16:00-16:30	0,667-0,688	23,1	19,6	10,46	172,78
16:30-17:00	0,688-0,708	22,95	19,5	10,45	183,23
17:00-17:30	0,708-0,729	22,35	19,4	10,39	193,62
17:30-18:00	0,729-0,750	21,1	19,3	10,29	203,91
18:00-18:30	0,750-0,771	19,1	19,0	10,13	214,04
18:30-19:00	0,771-0,792	16,25	18,5	9,86	223,90

Fonte: Elaboração Própria.

Analisando a Tabela 36, pode-se concluir que, nas condições descritas, 1 m² de pavimentação produzida com peças de 9% TiO₂, seria capaz de degradar do ambiente 362,83 mg de NOx. Para 10.000 m², o valor degradado seria de 3,63 kg de poluente. De forma análoga, através da Tabela 37, este pavimento produziria uma remoção de 223,90 mg de NOx em 1 m² de pavimentação e 2,24 kg em 10.000 m².

Assim, considerando o total de dias ensolarados e nublados no mês de janeiro de 2017, e com base na eficiência apresentada pelo pavimento nas duas situações hipotéticas consideradas, o total de NO_x degradado pelo pavimento, em 1 m², para o mês é de:

- 5079,62 mg durante o total de dias ensolarados;
- 3582,40 mg durante o total de dias nublados;
- 8662,02 mg durante todo mês de janeiro.

Para uma pista de 10.000 m²:

- 50,80 kg durante o total de dias ensolarados;
- 35,83 kg durante o total de dias nublados;
- 86,63 kg durante todo mês de janeiro.

A Tabela 38 apresenta a degradação total de NO_x produzidas pelas peças com 9% de ZnO em um dia ensolarado de janeiro de 2017. Quanto as condições ambientais adotadas, a taxa de fluxo foi de 1 l/min, a umidade relativa do ar de $70 \pm 5\%$ W/m² e radiação UV-A foi a medida para cada fração das horas do dia. A concentração inicial de NO_x foi de 20 ppmv.

Tabela 38 - Degradação Total de NOx em um Dia Ensolarado (1 l/min, $70 \pm 5\%$ UR) para Peças de 9% de ZnO

Intervalo de Tempo Horas	Fração das Horas do Dia	Radiação Média do Intervalo (W/m ²)	Degradação de NOx		Degradação de NOx Acumulada (mg/m ²)
			ppmv	mg/m ²	
7:00-7:30	0,292-0,313	2,0	1,5	0,81	0,81
7:30-8:00	0,313-0,333	4,1	2,6	1,40	2,21
8:00-8:30	0,333-0,354	6,15	3,6	1,93	4,14
8:30-9:00	0,354-0,375	8,95	4,9	2,60	6,74
9:00-9:30	0,375-0,396	12,8	6,4	3,41	10,15
9:30-10:00	0,396-0,417	17,8	8,0	4,29	14,44
10:00-10:30	0,417-0,438	23,8	9,6	5,15	19,59
10:30-11:00	0,438-0,458	30,45	11,1	5,91	25,50
11:00-11:30	0,458-0,479	37,35	12,3	6,56	32,06
11:30-12:00	0,479-0,500	44,0	13,3	7,13	39,18
12:00-12:30	0,500-0,521	49,9	14,3	7,65	46,83
12:30-13:00	0,521-0,542	54,6	15,2	8,11	54,94
13:00-13:30	0,542-0,563	57,8	15,8	8,46	63,40
13:30-14:00	0,563-0,583	58,9	16,1	8,59	71,99
14:00-14:30	0,583-0,604	57,9	15,9	8,47	80,46
14:30-15:00	0,604-0,625	54,75	15,2	8,12	88,58
15:00-15:30	0,625-0,646	49,55	14,2	7,61	96,20
15:30-16:00	0,646-0,667	42,6	13,1	7,01	103,21
16:00-16:30	0,667-0,688	34,3	11,8	6,28	109,49
16:30-17:00	0,688-0,708	25,35	10,0	5,34	114,83
17:00-17:30	0,708-0,729	16,5	7,6	4,08	118,91
17:30-18:00	0,729-0,750	8,8	4,8	2,56	121,47
18:00-18:30	0,750-0,771	3,35	2,2	1,19	122,67
18:30-19:00	0,771-0,792	1,4	1,2	0,63	123,30

Fonte: Elaboração Própria.

Por sua vez, a Tabela 39 apresenta a degradação total de NOx produzidas pelas peças com 9% de ZnO em um dia nublado de janeiro de 2017. As condições ambientais foram as mesmas apresentadas na Tabela 36 (taxa de fluxo foi de 1 l/min, umidade relativa do ar de 70

$\pm 5\%$ W/m² e radiação UV-A medida para cada fração das horas do dia). A concentração inicial de NOx foi de 20 ppmv.

Tabela 39 - Degradação Total de NOx em um Dia Nublado (1 l/min, 70% UR) para Peças de 9% de ZnO

Intervalo de Tempo	Radiação	Degradação de NOx		Degradação de
Fração das	Média do	ppmv	mg/m ²	NOx
Horas	Horas do	Intervalo		Acumulada
	Dia	(W/m ²)		(mg/m ²)
7:00-7:30	0,292-0,313	1,75	1,4	0,74
7:30-8:00	0,313-0,333	4,0	2,6	2,11
8:00-8:30	0,333-0,354	6,4	3,7	4,10
8:30-9:00	0,354-0,375	8,7	4,8	6,65
9:00-9:30	0,375-0,396	10,8	5,6	9,65
9:30-10:00	0,396-0,417	12,65	6,3	13,02
10:00-10:30	0,417-0,438	14,2	6,9	16,70
10:30-11:00	0,438-0,458	15,45	7,3	20,59
11:00-11:30	0,458-0,479	16,5	7,6	24,67
11:30-12:00	0,479-0,500	17,45	7,9	28,91
12:00-12:30	0,500-0,521	18,25	8,2	33,27
12:30-13:00	0,521-0,542	19	8,4	37,75
13:00-13:30	0,542-0,563	19,75	8,6	42,34
13:30-14:00	0,563-0,583	20,45	8,8	47,04
14:00-14:30	0,583-0,604	21,15	9,0	51,83
14:30-15:00	0,604-0,625	21,85	9,2	56,73
15:00-15:30	0,625-0,646	22,45	9,3	61,70
15:30-16:00	0,646-0,667	22,9	9,4	66,74
16:00-16:30	0,667-0,688	23,1	9,5	71,80
16:30-17:00	0,688-0,708	22,95	9,4	76,84
17:00-17:30	0,708-0,729	22,35	9,3	81,80
17:30-18:00	0,729-0,750	21,1	9,0	86,59
18:00-18:30	0,750-0,771	19,1	8,4	91,08
18:30-19:00	0,771-0,792	16,25	7,6	95,12

Fonte: Elaboração Própria.

Segundo a Tabela 38, o pavimento fotocatalítico de 1 m² produzido com peças de 9% ZnO, degradaria aproximadamente 123,30 mg de NOx da atmosfera. O valor da degradação para 10.000 m² seria de 1,233 kg de poluente. Do mesmo modo, analisando a Tabela 39, o

pavimento conseguiria degradar cerca de 95,12 mg de NOx em 1 m² de pavimentação e 0,95 kg em 10.000 m².

Para a totalidade de dias ensolarados e nublados do mês de janeiro de 2017, e com base na degradação exibida pelo pavimento nos dois casos considerados, o total de NOx degradado pelo pavimento, em 1 m², para o mês é de:

- 1726,2 mg durante o total de dias ensolarados;
- 1521,92 mg durante o total de dias nublados;
- 3248,12 mg durante todo mês de janeiro.

Para uma pista de 10.000 m²:

- 17,26 kg durante o total de dias ensolarados;
- 15,22 kg durante o total de dias nublados;
- 32,48 kg durante todo mês de janeiro.

Ainda é possível obter uma equivalência a essa degradação de NOx em termos de número de carros que poderiam trafegar diariamente (considerando uma passagem única do veículo pela pista) durante o mês de janeiro/2017 sem causar poluição. A Resolução N° 415 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves novos, prevê um limite máximo de óxidos de nitrogênio (NOx) variando de 0,08 a 0,25 g/km provenientes dos escapamentos de veículos automotores, a depender do tipo e utilização prevista.

Dessa forma, a Tabela 40 apresenta a eficiência diária das pistas fotocatalíticas (10.000 m²) produzidas com TiO₂ e ZnO no mês de janeiro para uma taxa de fluxo de 1 l/min em relação a Resolução do CONAMA.

Tabela 40 - Degradação Diária das Pistas em Relação a Resolução 415 CONAMA para Taxa de Fluxo de 1 l/min

Tipo de Pista	Degradação da Pista em Janeiro (kg/km)	NOx Acumulado ao Longo da Via para 1 Viagem (kg/km)	Equivalência em Veículos/Dia (Uma Única Passagem Pela Pista)
TiO₂	86,63	0,00008 (veículos de passageiros)	34.932 por dia
		0,00025 (veículos comerciais – ciclo Otto)	11.178 por dia
		0,00035 (veículos comerciais – ciclo Diesel)	7.984 por dia
ZnO	32,48	0,00008 (veículos de passageiros)	13.097 por dia
		0,00025 (veículos comerciais – ciclo Otto)	4.191 por dia
		0,00035 (veículos comerciais – ciclo Diesel)	2.994 por dia

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme a Tabela 40, pode-se concluir que, dentro dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA e considerando uma única passagem do veículo, para o mês de janeiro/2017, a pista hipotética produzida com TiO₂ seria capaz de degradar diariamente os NOx presentes na atmosfera equivalentes às emissões de 34.932 veículos leves de passageiros, 11.178 veículos leves comerciais de ciclo de motor de Otto e 7.984 veículos leves comerciais de ciclo de motor a Diesel. De forma análoga, a pista produzida com ZnO possibilitaria a degradação diária dos NOx equivalentes às emissões de 13.097 veículos leves de passageiros, 4.191 veículos leves comerciais de ciclo de motor de Otto e 2.994 veículos leves comerciais de ciclo de motor a Diesel.

Dessa forma, ressaltou-se através da aplicação dos resultados que entre os dois semicondutores analisados, o TiO₂ possui a melhor eficiência para aplicação em camadas superficiais de pavimentos fotocatalíticos.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A pesquisa analisou a incorporação de óxido de zinco (ZnO) nanométrico na camada superficial de PPCs, buscando validar este semicondutor como melhor alternativa ao TiO₂ para utilização na pavimentação fotocatalítica em termos de custo-desempenho em laboratório. Para tanto, foram produzidas peças com camada superficial de argamassa nanomodificadas com espessura de 1 cm e diferentes teores de ZnO e TiO₂. Ainda, avaliou-se a influência dos nanomateriais frente às propriedades mecânicas das argamassas em seu estado fresco e endurecido.

Os ensaios fotocatalíticos mostraram que peças produzidas com TiO₂ são superiores as peças com ZnO na degradação dos NO_x. Esse cenário se repetiu para todas as condições ambientais analisadas nos experimentos. As peças com TiO₂ apresentaram eficiência na degradação dos NO_x variando de 13,5 a 98%, enquanto as peças com ZnO de 7,5 a 52%, a depender do teor de nanomaterial incorporado e condições ambientais de ensaio (taxa de fluxo, umidade relativa do ar e radiação UV-A).

O melhor desempenho do TiO₂ em relação ao ZnO deve-se a sua maior atividade fotocatalítica, maior grau de hidroxilação durante os ensaios, além do seu menor diâmetro de partículas e maior superfície específica.

A aplicação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos confirma a superioridade das peças com TiO₂ em relação às peças com ZnO. Em uma situação hipotética (via de 10.000 m²), durante o mês de janeiro/2007, as PPCs com 9% de TiO₂ seriam capazes de degradar 86,63 kg de NO_x, enquanto PPCs com 9% de ZnO degradariam 32,48 kg.

Foi observado um comportamento padrão durante os ensaios fotocatalíticos, comum a todas condições ambientais analisadas, tipo de semicondutor (TiO₂ ou ZnO) e teores incorporados na camada superficial: a maior degradação de NO_x (em termos de ppmv) ocorre nos ensaios conduzidos com alta radiação UV-A, baixa umidade relativa do ar e baixa taxa de fluxo de poluente. Adicionalmente, quanto maior o teor de semicondutor na camada superficial, maior a eficiência fotocatalítica.

Quanto à equivalência e avaliação do custo-desempenho fotocatalítico dos semicondutores, verifica-se que o TiO₂ consegue obter os mesmos resultados de degradação que o ZnO com teores bastante reduzidos de incorporação. Ainda, mesmo com o valor de

mercado mais elevado, para as mesmas condições ambientais, o TiO_2 pode gerar reduções de custos entre 82,40% e 77,32% quando escolhido como semicondutor para aplicação em camadas superficiais de PPCs, devido à sua elevada capacidade oxidativa.

Quanto às propriedades mecânicas, as argamassas nanomodificadas com ZnO apresentaram o pior desempenho mecânico em todos os ensaios conduzidos em relação às argamassas de referência e com TiO_2 , que possuem um comportamento mecânico semelhante. A adição de ZnO foi responsável por produzir matrizes cimentícias mais porosas, como mostraram os ensaios de microscopia e porosimetria, devido ao efeito retardante causado nas reações cinéticas de hidratação do cimento. Dessa forma, observou-se uma redução nas resistências à compressão simples e tração na flexão, conjuntamente com menores valores de módulo de elasticidade dinâmico.

Assim, pode-se concluir que o TiO_2 é a melhor opção técnica e econômica para implementação na pavimentação urbana entre os semicondutores analisados, produzindo argamassas com elevada eficiência fotocatalítica, bom desempenho mecânico e uma melhor relação de custo-desempenho em relação ao ZnO.

Com base nos estudos e resultados obtidos pela pesquisa, recomenda-se:

- Implementar uma área experimental para avaliação da redução dos níveis de poluição em campo com a pavimentação fotocatalítica;
- Avaliar a eficiência fotocatalítica do ZnO e TiO_2 na degradação de outros poluentes atmosféricos, como metano (CH_4) e dióxido de enxofre (SO_2);
- Avaliar outros semicondutores como alternativa ao TiO_2 em argamassas fotocatalíticas (ex.: sulfeto de cádmio (CdS) e trióxido de tungstênio (WO_3));
- Realizar ensaios com maiores radiações UV-A principalmente no caso das peças produzidas com ZnO, visto a suscetibilidade fotônica apresentada pelo material;
- Desenvolver um método para adição do TiO_2 em argamassas secas que produza uma elevada dispersão do nanomaterial na matriz cimentícia.
- Utilizar aditivos que promovam melhores resultados mecânicos das peças produzidas com ZnO em idades iniciais;
- Determinar um teor ótimo de semicondutor (principalmente no caso do ZnO) que possibilite um melhor resultado de degradação nas condições ambientais analisadas.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9781: Peças de Concreto para Pavimentação – Especificação e Métodos de Ensaio.** ABNT. Brasil. 2013.

_____ **NBR 15953: Pavimento Intertravado com peças de Concreto.** ABNT. Brasil. 2011.

_____ **NM-248: Agregados: Determinação da Composição Granulométrica.** ABNT. Brasil. 2003.

_____ **NM-66: Agregados: Constituintes Mineralógicos dos agregados naturais – Terminologia.** ABNT. Brasil. 1998.

_____ **NM-53: Agregados: Determinação da Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção da Água.** ABNT. Brasil. 2003.

_____ **NM-52: Agregados: Determinação da Massa Específica e Massa Específica Aparente.** ABNT. Brasil. 2003.

_____ **NM-46: Agregados: Determinação do Material Fino que passa através da peneira 75 μm , por lavagem.** ABNT. Brasil. 2003.

_____ **NM-30: Agregados: Determinação da Absorção de Água.** ABNT. Brasil. 2001.

_____ **NBR 8522: Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação à compressão.** ABNT. Brasil. 2017.

_____ **NBR 13278: Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.** ABNT. Brasil. 2005.

_____ **NBR 13276: Determinação do índice de consistência.** ABNT. Brasil. 2016.

_____ **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão.** ABNT. Brasil. 1996.

_____ **NBR 13279: Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.** ABNT. Brasil. 2005.

ALEEM, S. A. E.; HEIKAL, M.; MORSI, W. M. **Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica.** Constr Build Mater. Vol. 59, p.151–60. 2014.

ANDRADE, M. F.; MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. **Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities.** Air Qual. Atmos. Health. Vol. 5, p. 79-88. 2012.

ANTA, J. A.; GUILLÉN, E.; TENA-ZAERA, R. **ZnO-based dye sensitized solar cells.** The Journal of the Physical Chemistry C, Vol. 116, p. 11413-11425, 2012.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais.** Ambiente & Água – Interdisciplinary Journal of Applied Science. Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM), Uberaba. MG, Brasil. 2016.

ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. **Etude de l'hydratation du ciment em presence de zinc influence de la teneur em gypse.** Cement and Concrete Research, v.20, n.3, p. 346-354, 1990.

BALLARI, M. M.; BROUWERS, H. J. H. **Full scale demonstration of air-purifying pavement.** Journal of Hazardous Materials. Vol. 254–255, p. 406–414. 2013.

BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete – a review.** In. Proceedings of the 11th international cement chemistry congress, 2003.

BAUM, A. BAST - **Photokatalytische Oberflächen: Reduzierung von verkehrsbedingten Stickoxiden und Nährstoffeintragen.** Vol. 34, p.171. 2010.

BEL BEHADJLTAIEF, H.; GALVEZ, M. E.; BEN ZINA, M.; DA COSTA, P. **TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19.** Arab. J. Chem. 2014.

BORGES, J. G.; AIDAR, L. A. G. **Avaliação da adição de polímero superabsorvente e nanossílica no tempo zero de concretos de alta resistência pela técnica do ultrassom.** Monografia de projeto final em sistemas construtivos e materiais. Departamento de engenharia civil e ambiental. Universidade de Brasília. 2016.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Brasil. 2002.

BRASIL – Ministério do Meio Ambiente. **Discussões para implementação da NDC do Brasil.** Disponível em < <http://www.mma.gov.br/clima/ndc-do-brasil.html>>, 2019.

BRASIL – Ministério do Meio Ambiente. **Emissão Veiculares.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/mma-em-numeros/emissoes-veiculares>>, 2011.

BRASIL. **1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários, Relatório Final.** Ministério do Meio Ambiente (MMA). Brasília, 2011.

BRASIL. **Programa de Controle de emissões veiculares**. IBAMA, Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/emissoes/veiculos-automotores/programa-de-controle-de-emissoes-veiculares-proconve>> 2016.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide**. Progress in Solid State Chemistry, v. 32, 33-177, 2004.

CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil. 2005.

CETESB. **Emissão Veicular – curso interno**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo, 2011.

CETESB. **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2012**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2013.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>> 2017.

CHALESHTORI, M. Z.; HOSSEINI, M.; EDALATPOUR, R.; MASUD, S. M. S.; CHIANELLI, R. R. **New porous titanium-niobium oxide for photocatalytic degradation of bromocresol green dye in aqueous solution**. Materials Research Bulletin. n 48, 3961-3967. 2013.

CHEN, J.; KOU, S.; POON, C. **Hydratation and properties of nano-TiO₂ blended cement composites**. Cement & Concrete Composites. Vol. 34, p. 642–649. 2012.

CHEN, M.; CHU, J. W. **NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface - from experiment to real-scale application**. J. Clean. Prod. Vol. 19(11), p. 1266–1272. 2011.

CHONG, M.N., B. JIN, e C.W.K. SAINT, C. CHOW. **Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review**. *Water Research*, v. 44, 2997-3027, 2010.

COELHO, S. de O. **Avaliação das emissões atmosféricas das principais termelétricas brasileiras a gás natural – Ano Base 2013**. Trabalho de Conclusão de Curso: Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Juiz de Fora. Minas Gerais. 2014.

COSTA, A. F.; HOEK, G.; BRUNEKREEF, B.; PONCE DE LEON, A. C. M. **Effects of NO₂ exposure on daily mortality in São Paulo, Brazil**. *Environmental Research*. Vol. 159(2), p. 539–544. 2017.

CRACKNELL, A. P.; VAROTSOS, C. A. **New aspects of global climate-dynamics research and remote sensing**. *Int. J. Remote Sens*. Vol. 32 (3), p. 579–600. 2011.

DENATRAN. **Relatórios Estatísticos da Frota de Veículos 2017**. Departamento Nacional de Trânsito. Disponível em <<http://www.denatran.gov.br/index.php/estatistica/610-frota-2017>>, 2017.

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Reserva e produção mundial de zinco**. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/zinco-sumario-mineral-2014>> 2014.

DOTTO, J. M. R.; ABREU, A. G. D.; MOLIN, D. C. C. D.; MÜLLER, I. L. **Influence of silica fume addition on concretes physical properties and on corrosion behaviour of reinforcement bars**. *Cement and Concrete Composites*. Vol. 9, p. 26:31. 2004.

DUBROVINSKY, L.S.; DUBROVINSKAIA, N.A.; SWAMY, V.; MUSCAT, J.; HARRISON, N.M.; AHUJA, R.; HOLM, B.; JOHANSSON, B. **Materials science: the hardest known oxide**. *Nature*, v. 410, 653-654, 2001.

EPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Criteria Air Polluents**. Disponível em <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>> 2017.

FAN, W.; CHAN, K. Y.; ZHANG, C.; LEUNG, M. K. H. **Advanced Solar Photocatalytic Asphalt for Removal of Vehicular NO_x**. Energy Procedia. Vol. 143, p. 811–816. 2017.

FELTRIN, C. W. **Síntese e propriedades do zno: correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica**. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade federal do rio grande do sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Brasil. 2010.

GAMBHIR, M. L. **Concrete Technology**. Ed. Tata McGraw-Hill, p. 472. 2004.

GBAGUIDI, A. E.; WANG, Z.; WANG, W.; YANG, T.; CHEN, H. S. **Source tagging modeling study of regional contributions to acid rain in summer over Liaoning Province, Northeastern China**. Environmental Pollution. Vol. 235, p. 780-790. 2018.

GEORGE, S.; POKHREL, S.; XIA, T.; GILBERT, B.; JI, Z.; SCHOWALTER, M.; ROSENAUER, A.; DAMOISEAUX, R.; BRADLEY, K. A.; MADLER, L. **Use of a rapid cytotoxicity screening approach to engineer a safer zinc oxide nanoparticle through iron doping**. ACS Nano, Vol. 4(1), p. 15–29. 2009.

GODOY, J. M.; SANTOS, D. A. M.; BRITO, J. F.; ARTAXO, P. **Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil**. Atmospheric Environment. Vol. 144, p. 226-233, 2010.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research, v.8, 501-551, 2004.

GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. **Time series analysis of air pollution and mortality: effects by cause, age and socioeconomic status**. J. Epidemiol. Community Health. Vol 54, p. 750–755, 2000.

GOUVEA, K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; DURAN, N.; NAGATAAND, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution**, Chemosphere 40, 433–440, 2000.

GUO, M. Z.; LING, T. C.; POON, C. S. **Photocatalytic NO_x degradation of concrete surface layers intermixed and spray-coated with nano-TiO₂: Influence of experimental factors**. Cement and Concrete Composites. Vol. 83, p. 279-289. 2017.

HAIDER, A. J.; ANBARI, R. H. A.; KADHIM, G. R.; SALAME, C. T. **Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles**. Energy Procedia. Vol. 119, p. 332–345. 2017.

HALLACK, A. **Dimensionamento de pavimentos intertravados com revestimento de peças pré- moldadas de concreto para áreas portuárias e industriais**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.

HAMILTON, I. W.; SAMMES, N. M. **Encapsulation os steel foundry bag house dusts in cement moral**. Cement and concrete research, n. 29. 1999. Disponível em www.periodicos.capes.gov, 2001.

HÉRICK, T.; SÁ, D.; TAINIO, M.; GOODMAN, A.; EDWARDS, P.; HAINES, A.; WOODCOCK, J. **Health impact modelling of di fferent travel patterns on physical activity: Air Pollution and Road Injuries for São Paulo, Brazil**. Environment International. Vol 108, p. 22–31, 2017.

HERMES, N. A. **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. Brasil. 2014.

HERRMANN, J. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** Topics in Catalysis, v. 34, n. May, 49–65, 2005.

HUSKEN, G. H.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. **Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification.** Building and Environment. Vol. 44, p. 2463–2474. 2009.

ISO. **Rubber Compounding Ingredients - Zinc Oxide: Test Methods.** International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland: 2010.

KIM, J. J.; RAHMAN, M. K.; AL-MAJED, A. A.; AL-ZAHRANI, M. M.; TAHA, M. M. R. **Nanosilica effects on composition and silicate polymerization in hardened cement paste cured under high temperature and pressure.** Cement and Concrete Research, Vol. 43(1), p. 78-85. 2013.

LI, D.; CHENG, X. W.; YU, X. J.; XING, Z. P. **Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature.** Chemical Engineering Journal. 279, 994-1003. 2015.

LI, S. M.; ZHANG, L. X.; ZHU, M. Y.; JI, G. J.; ZHAO, L. X.; YIN, J.; BIE, L. J. **Acetone sensing of ZnO nanosheets synthesized using room-temperature precipitation.** Sensors and Actuators B. Vol. 249, p. 611–623. 2017.

LIU, J.; LI, Q.; XU, S. **Influence of nanoparticles on fluidity and mechanical properties of cement mortar.** Construction and Building Materials. Vol. 101, p. 892–901. 2015.

LIU, W.; WANG, S. Y.; ZHANG, J.; FAN, J. F. **Photocatalytic degradation of vehicle exhausts on asphalt pavement by TiO₂/rubber composite structure.** Construction and Building Materials. Vol. 81, p. 224–232. 2015.

MAGRAMA. **Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (Spanish Register of Emissions and Pollutant Sources).** Ministerio de Agricultura, Alimentacion y

Medio Ambiente (MAGRAMA). Acessado em 18/03/2017. Disponível em <<http://www.en.prtr-es.es/conozca/Sustancias-contaminantes-1026062012.html>>. 2016.

MALUF, N. E. C. **Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$** . Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Bauru, São Paulo. Brasil. 2016.

MELO, J. V. S.; TRICHÊS, G. **Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x)**. Building and Environment. Vol. 49, p. 117-123. 2012.

MELO, J. V. S.; TRICHÊS, G.; GLEIZE, P. J. P.; VILLENA, J. **Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field**. Construction and Building Materials. Vol. 37, p. 310–319. 2012.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. **Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications**. Chem. Eng. J. Vol. 185, p. 1–22. 2012.

MOLLAH, M. Y. A.; VEMPATI, R. K.; LIN, T. C.; COCKE, D. L. **The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metal in Cement and Pozzolanic Material Systems**. Waste Management, v. 15, n. 2, p. 137-148. 1995.

MOREIRA, A. J. **Emprego de diferentes energias em conjunto com nanomateriais para degradação de Atrazina**. Dissertação de Mestrado Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas, Minas Gerais. Brasil. 2015.

NAVALE, G. R.; THIRIPURANTHAKA, M.; LATE, D. J.; SHINDE, S. S. **Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi**. JSM Nanotechnol. Nanomed. Vol. 3(1). 2015.

NAZARI, A.; RIAHI, S. **The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete**, Mater. Sci. Eng. A: Struct. Vol. 528, p. 756–763. 2010.

NETO, A. A. A.; FILHO, A. A. Q. **Sumário Mineral: Titânio. Departamento Nacional de Produção Mineral**. Brasília, Brasil. 2014.

NIVEN, R. K. **Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article**. Renew. Sustain. Energy Rev. Vol. 9(6), p. 535-555. 2002.

NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v. 21, 69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. **Fundamentals and environmental applications of Fenton and photoFenton processes**. Química Nova, v. 30, n. 2, 400-408. 2007.

ROSSO, L. T.; MELO, J. V. S.; PREVE, A. R. D.; BICA, B. O.; MARTINS, I. S. **Avaliação do desempenho mecânico de argamassa translúcida para pavimentação fotocatalítica**. In: 21° RPU - Reunião de Pavimentação Urbana, 2018, São Paulo - SP. 2018.

O'DRISCOLL, R.; STETTLER, M. E. J.; MOLDEN, N.; OXLEY, T.; APSIMON, H. M. **Real world CO₂ and NO_x emissions from 149 Euro 5 and 6 diesel, gasoline and hybrid passenger cars**. Science of the Total Environment. 621 (2018). 282-290. 2018.

OMS. **Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease**. **Organização Mundial da Saúde**. Disponível em <<http://www.who.int/phe/publications/air-pollution-global-assessment/en/>> 2016.

OMS. **Ambient Air Pollution: Policy and Progress**. **Organização Mundial da Saúde**. Disponível em <<http://www.who.int/airpollution/ambient/policy-governance/en/>> 2016.

ONU, P. U.; QUAN, X.; XU, L.; ORJI, J.; ONU, E. **Evaluation of sustainable acid rain control options utilizing a fuzzy TOPSIS multi-criteria decision analysis model framework.** Journal of Cleaner Production. Vol. 141, p. 612-625. 2017.

ORLANDO, J. P.; ALVIM, D. S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S. M.; LUCIANA VANNI GATTI, L. V. **Ozone precursors for the São Paulo Metropolitan Area.** Science of the Total Environment. Vol. 408, p. 1612–1620. 2010.

PAN, X.; YI, C.; XUEMING, M.; LIHUI, Z. **Phase transformation of nanocrystalline anatase powders induced by mechanical activation.** Journal of the American Ceramic Society, v. 87, 1164-1166, 2004.

PAPO, A.; PIANI, L. **Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes.** Cement and Concrete Research, Vol. 34, p. 2097-2101, 2004.

PATHAK, A.; TIWARI, A. **Effect of Zinc Oxide Nanoparticle on Compressive Strenght and Durability of Concrete.** International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology. Vol. 5. 2017.

PELAEZ, M.; NOLAN, N.T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M.K.; FALARAS, P. KONTOS, A.G. DUNLOP P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A. O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DYONYSIOU, D. D. **A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.** Applied Catalysis B: Environmental, v.21, 331–349, 2012.

PETRONELLA, F.; TRUPPI, A.; INGROSSO, C.; PLACIDO, T.; STRICCOLI, M.; CURRI, M. L.; AGOSTIANO, A.; COMPARELLI, R. **Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants.** Catalysis Today. Vol. 281, p. 85–100. 2017.

PHANIKUMAR, D. V.; KUMAR, K. N.; BHATTACHARJEE, S.; NAJA, M.; GIRACH, I. A.; NAIR, P. R.; KUMARI, S. **Unusual enhancement in tropospheric and**

surfasse ozone due to orography induced gravity waves. Remote Sensing of Environment. Vol. 199, p. 256-264. 2017.

PYSKŁO L.; PARASIEWICZ W.; PAWŁOWSKI P.; NICIŃSKI K. **Zinc Oxide in Rubber Compounds.** Instytut Przemysłu Gumowego; Piastów, Poland: 2007.

QI, K.; CHENG, B.; YU, J.; HO, W. **Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO.** Journal of Alloys and Compounds. Vol. 727, p. 792-820. 2017.

QUERCIA, G.; LAZARO, A.; GEUS, J. W.; BROUWERS, H. J. H. **Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete.** Cement Concr. Compos. Vol. 44, p. 77–92. 2013.

RADZIMSKA, A. K.; JESIONOWSKI, T. **Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review.** Materials (Basel). Vol. 7(4), p. 2833-2881. 2014.

RAMACHANDRAN, V. S; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology.** New York, Noyes/ William Andrew, 2001.

SALGADO, B. C. B. **Síntese de esferas porosas híbridas de sílica e titânia para reações fotocatalíticas por via oxidativa e redutora.** Tese doutorado em Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Ceará. Brasil. 2016.

SEGETS, D.; GRADL, J.; TAYLOR, R. K.; VASSILEV, V.; PEUKERT, W. **Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy.** ACS Nano. Vol. 3(7), p. 1703-10.2009.

SHAHADIN, M. S.; MUTALIB, N. S. A.; LATIF, M. T.; GREENE, C. M.; HASSAN, T. **Review Challenges and future direction of molecular research in air pollutionrelated lung cancers.** Lung Cancer. Vol. 118, p. 69-75. 2018.

SHEKARI, A. H.; RAZZAGHI, M. S. **Influence of nano particles on durability and mechanical properties of high performance concrete.** Procedia Engineering. Vol. 14, p. 3036-3041. 2011.

SIKKEMA, J. K.; ONG, S. K.; ALLEMAN, J. E. **Photocatalytic concrete pavements: Laboratory investigation of NO oxidation rate under varied environmental conditions.** Construction and Building Materials. Vol. 100, p. 305–314. 2015.

SILVA, E. S. da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de afluentes industriais.** Universidade Federal da Paraíba. Joao Pessoa, Paraíba, Brasil. 2016.

SINGH, L. P.; KARADE, S. R.; BHATTACHARYYA, S. K. **Beneficial role of nanosilica in cement based materials – a review.** Constr. Build. Mater. Vol. 47, p. 1069-1077. 2013.

SINGH, N. B.; KALRA, M.; SAXENA, S. K. **Nanoscience of Cement and Concrete Research and Technology Development Centre Sharda University, Greater Noida, India.** Materials Today: Proceedings. Vol. 4, p. 5478–5487. 2017.

SINGH, N. B.; KALRA, M.; SAXENA, S. K. **Nanoscience of Cement and Concrete.** Materials Today: Proceedings. Vol. 4, p. 5478-5487. 2017.

SIRELKHATIM, A.; MAHMUD, S.; SEENI, A.; KAUS, N. H. M.; ANN, L. C.; BAKHORI, S. K. M. **Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism.** Nano-Micro Lett 7(3) 219-242. 2015.

SOUZA, B. M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo.** Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)/COPPE. Rio de Janeiro. Brasil. 2010.

SPIESZ, P.; ROUVAS, S.; BROUWERS, H. J. H. **Utilization of waste glass in translucent and photocatalytic concrete.** *Construction and Building Materials*. Vol. 128, p. 436–448. 2016.

SU, Y.; LI, J.; WU, C.; WU, P.; LI, Z. X. **Influences of nano-particles on dynamic strength of ultra-high performance concrete,** *Compos. Part B Eng.* Vol. 91, p. 595–609. 2016.

SUDRAJAT, H., BABEL, S. **Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO₂ for the degradation of rhodamine 6G.** *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1-12. 2016.

SUTANKO, R. **Effect of synthesized ZnO nanograins using a precipitation method for the enhanced cushion rubber properties.** *Materials Letters*. Vol. 158, p. 399–402. 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos.** Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. Volume 3. São Paulo, Brasil. 2004.

THE LANCET. **Pollution, Health and the Planet: time for decisive action.** *The Lancet Journal*. Disponível em <[http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736\(17\)32588-6/fulltext](http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736(17)32588-6/fulltext)> 2017.

TSUZUKI T.; MCCORMICK P. G. **Mechanochemical synthesis of nanoparticles.** *J. Mater. Sci.* Vol. 39, p. 5143–5146. 2004.

WANG Y.; ZHANG C.; BI, S.; LUO, G. **Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor.** *Powder Technol.* Vol. 202, p. 130–136. 2010.

WANG, D.; LENG, Z.; HÜBEN, M.; OESER, M.; STEINAUER, B. **Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material.** *Construction and Building Materials*. Vol. 107, p. 44–51. 2016.

WYNAND, S. **Applications of Nanotechnology in Road Pavement Engineering.** In K. Gopolkrishnan et al. **Nanotechnology in Civil Infrastructure - A paradigm shift.** Springer-Verlag. 2011.

YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. **Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation.** Part I: Experimental study. *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 92, p. 454–461. 2009.

YUA, J. C.; NGUYENB, V.; LASEKC, J.; WU, J. C. S. **Titania nanosheet photocatalysts with dominantly exposed (001) reactive facets for photocatalytic NO_x abatement.** *Applied Catalysis B: Environmental* 219 (2017) 391-400. 2017.

ZHANG, L. L.; CHEN B.; XIE, L. L.; LI, Z. F. **Study on the antimicrobial properties of ZnO suspension against Gram-positive and Gram-negative bacteria strains.** *Adv. Mater. Res.* Vol 393-395, p. 1488-1491. 2011.

ZHANG, P.; ZHAO, Y. N.; LI, Q. F.; ZHANG, T. H.; WANG, P. **Mechanical properties of fly ash concrete composite reinforced with nano-SiO₂ and steel fiber.** *Curr. Sci.* Vol. 106(11), p. 1529–1537. 2014.

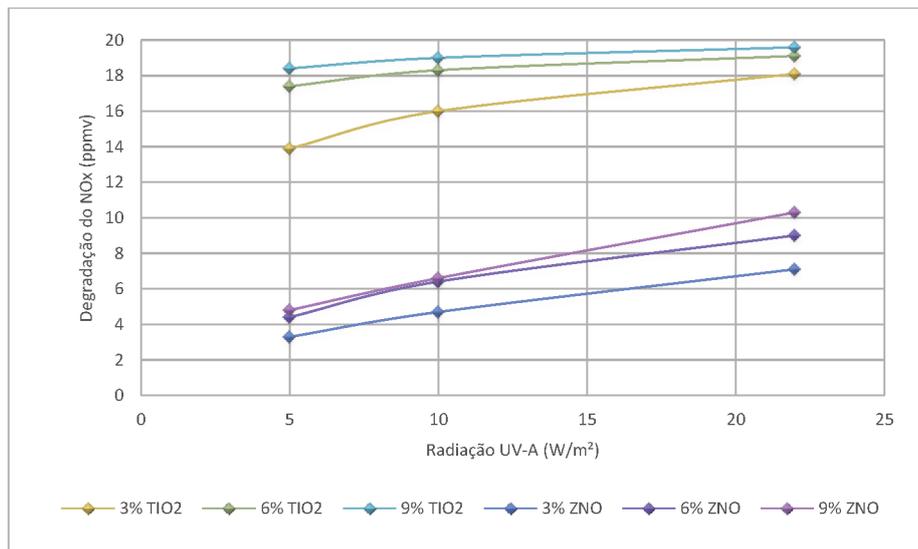
ZHAO, J.; YANG, X. **Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review.** *Building and Environment* 38, 645–654, 2003.

ZOUZELKA, R.; RATHOUSKY, J. **Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology.** *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 217, p. 466–476, 2017.

ZOUZELKA, R.; RATHOUSKY, J. **Photocatalytic abatement of NO_x pollutants in the air using commercial functional coating with porous morphology.** *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol. 217, p. 466–476, 2017.

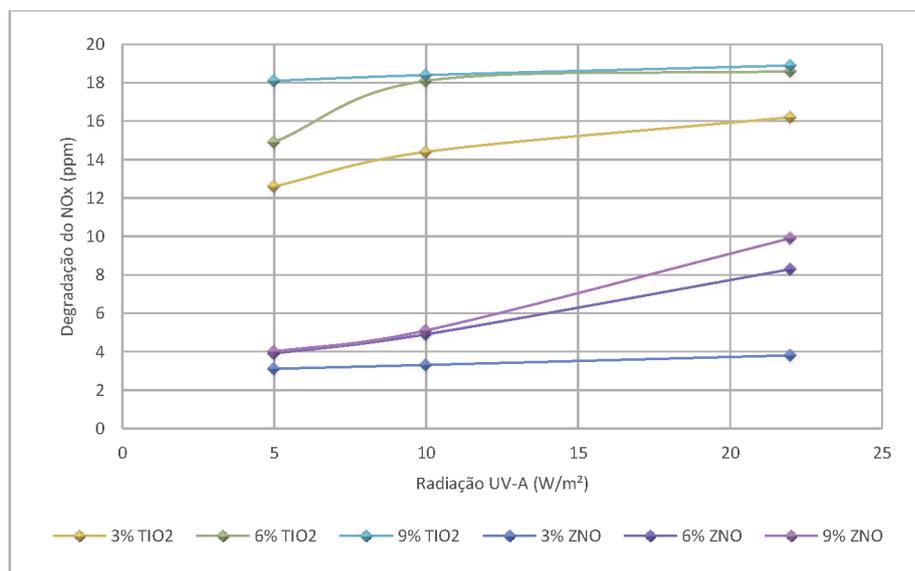
APÊNDICE

Figura A.1 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 1 l/min e umidade relativa 40%



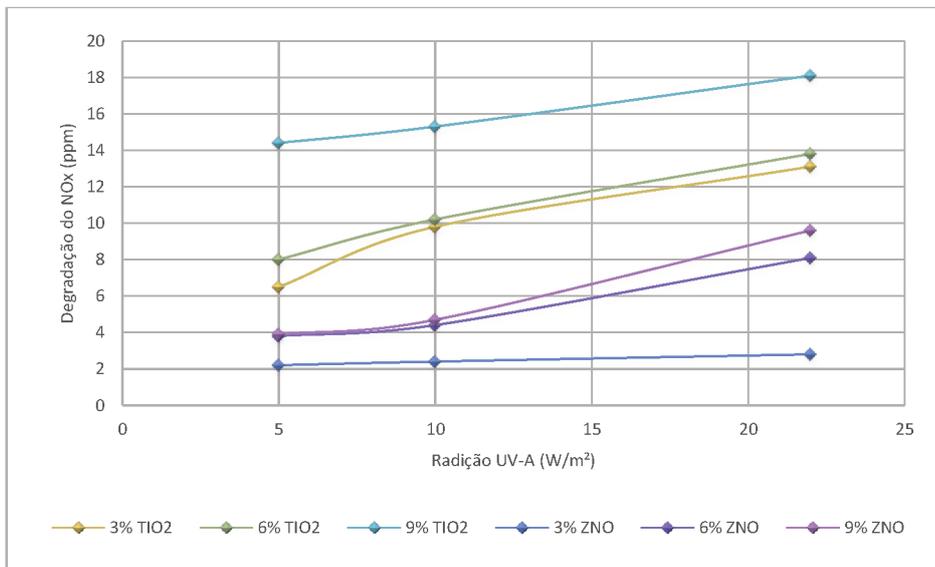
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.2 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 1 l/min e umidade relativa 55%



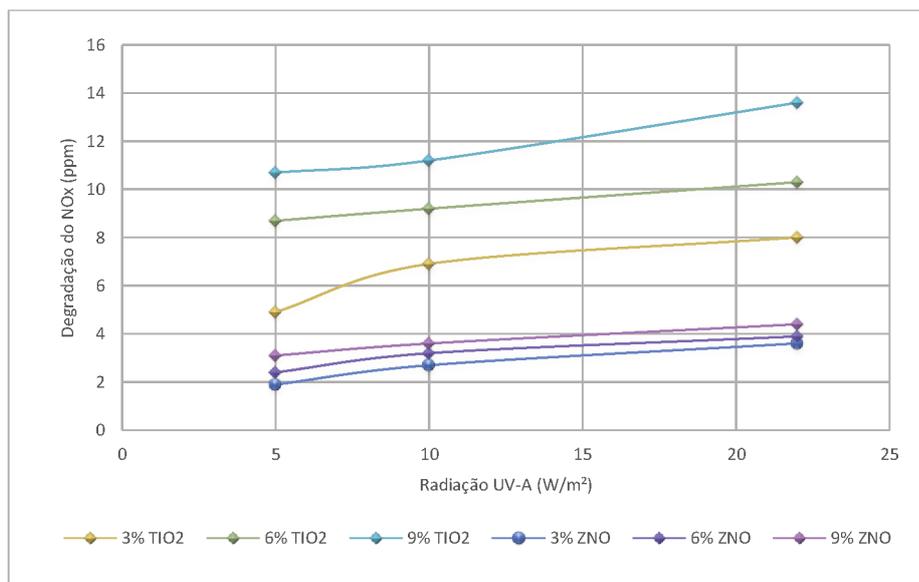
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.3 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 1 l/min e umidade relativa 70%



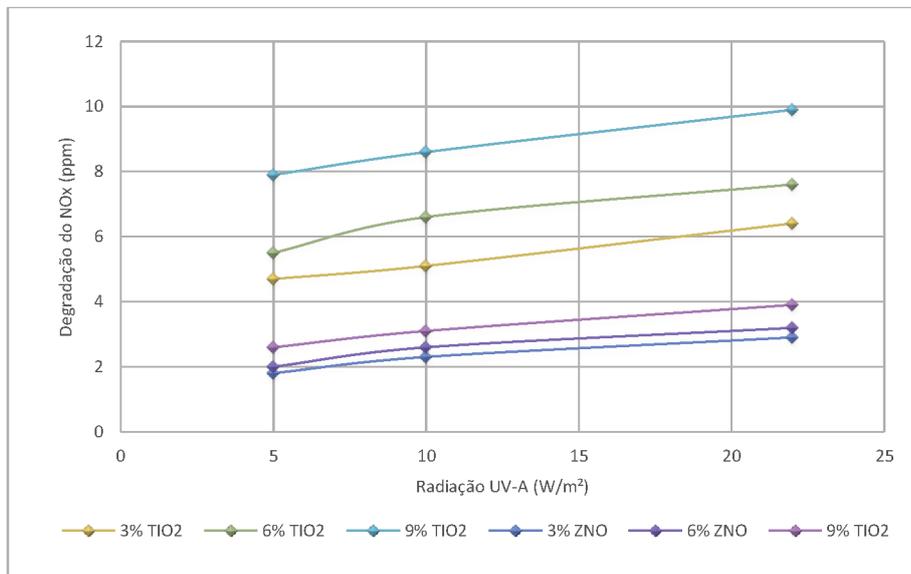
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.4 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 3 l/min e umidade relativa 40%



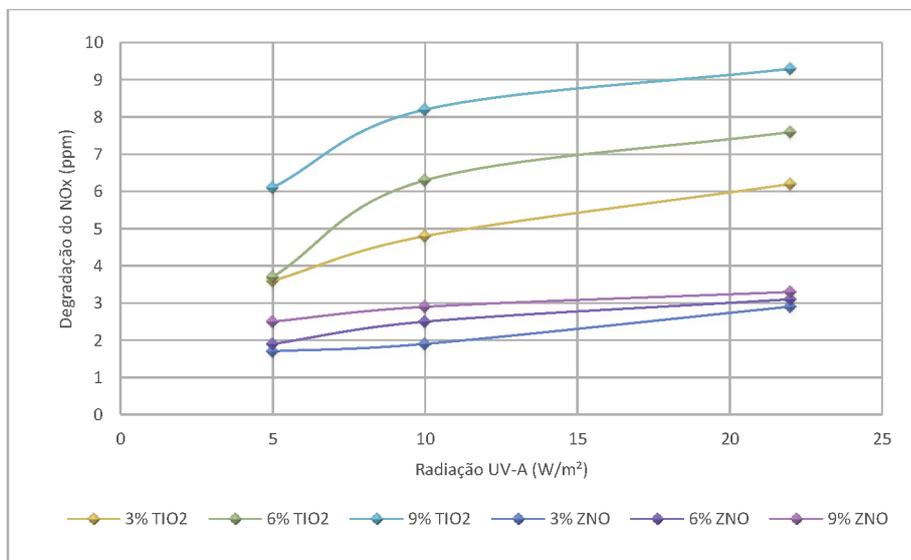
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.5 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 3 l/min e umidade relativa 55%



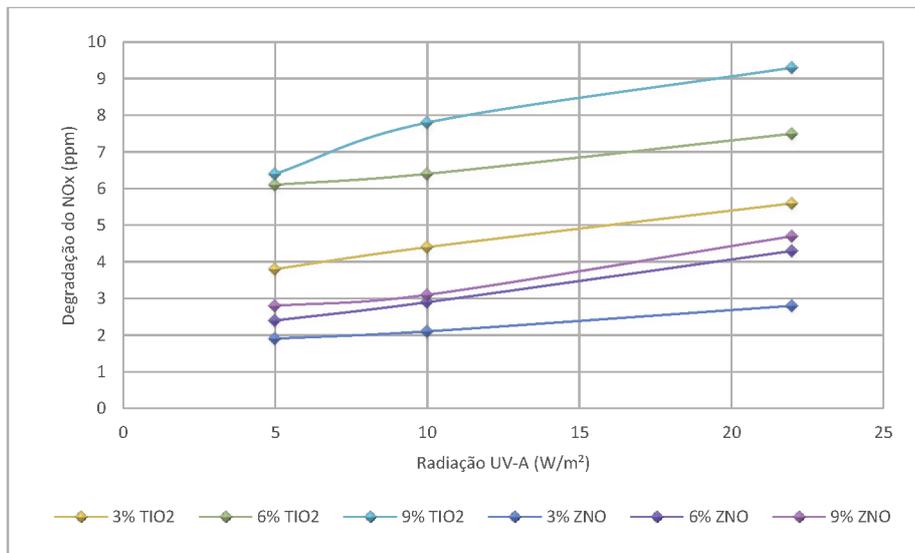
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.6 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 3 l/min e umidade relativa 70%



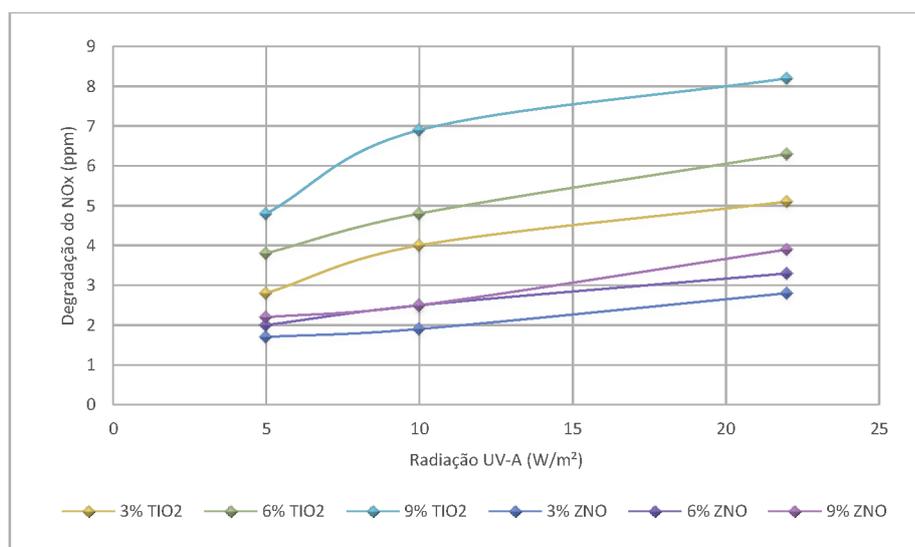
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.7 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 5 l/min e umidade relativa 40%



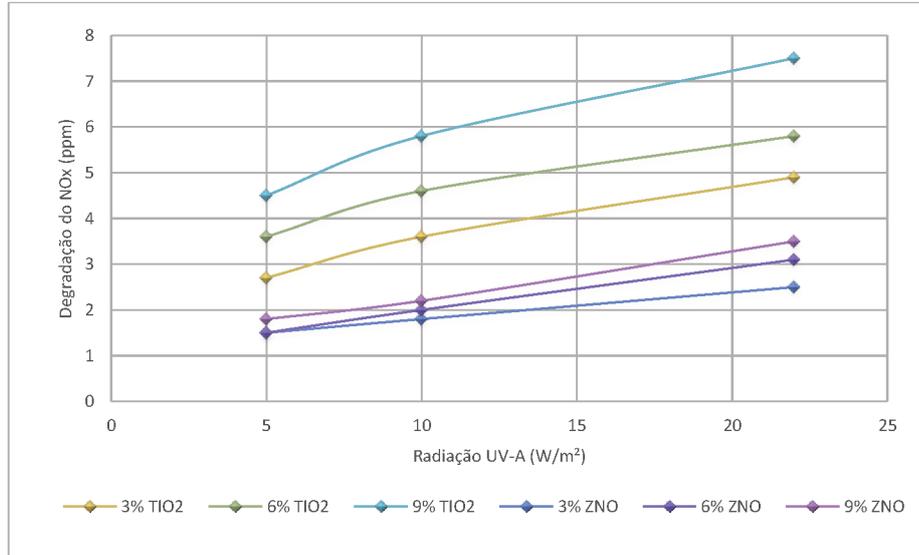
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.8 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 5 l/min e umidade relativa 55%



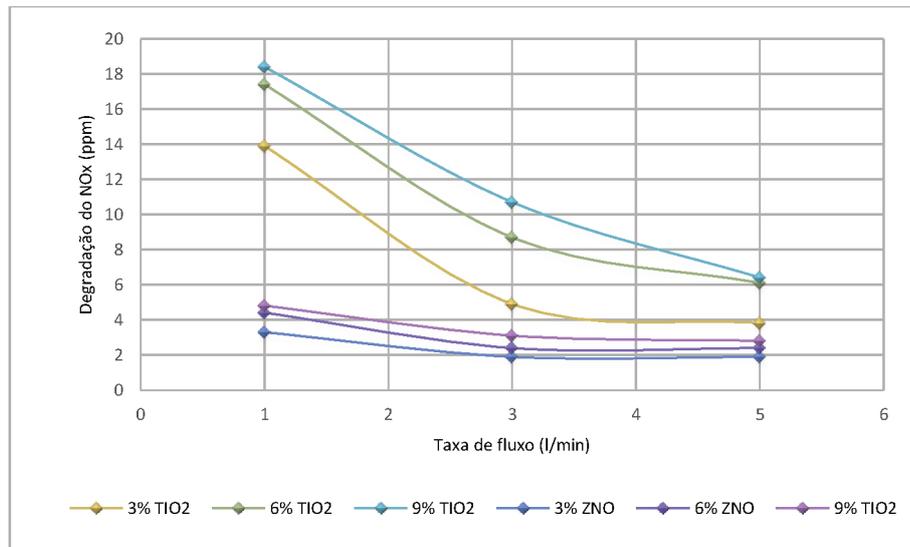
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.9 – Degradação x Radiação UV-A: taxa de fluxo 5 l/min e umidade relativa 70%



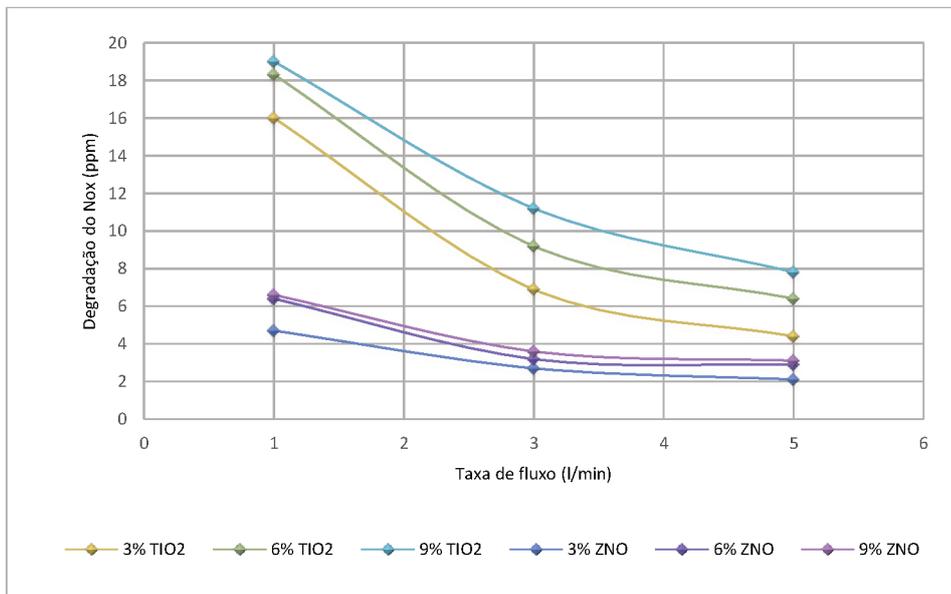
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.10 – Degradação x Fluxo: umidade relativa 40% e radiação UV-A 5 W/m²



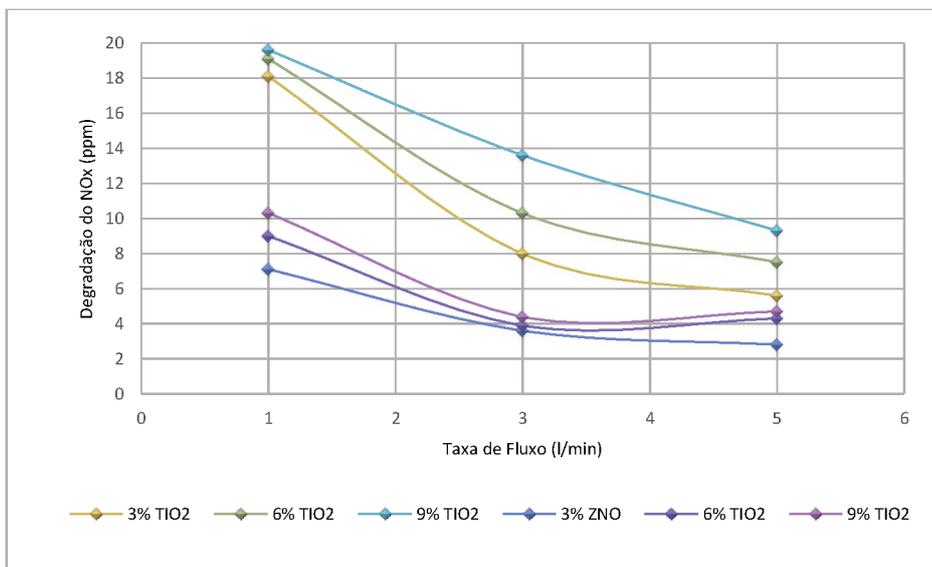
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.11 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 40 % e radiação UV-A 10 W/m²



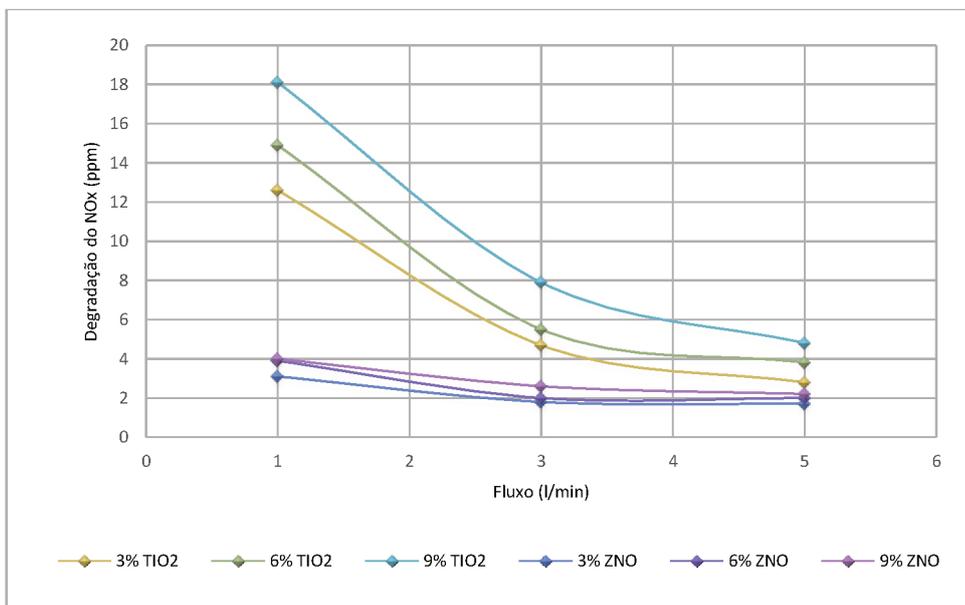
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.12 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 40 % e radiação UV-A 22 W/m²



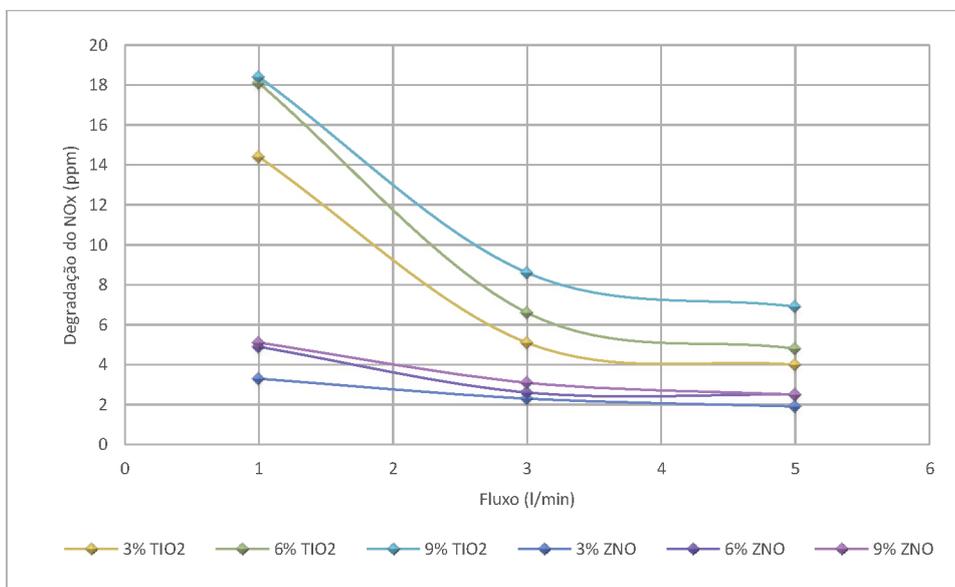
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.13 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 55 % e radiação UV-A 5 W/m²



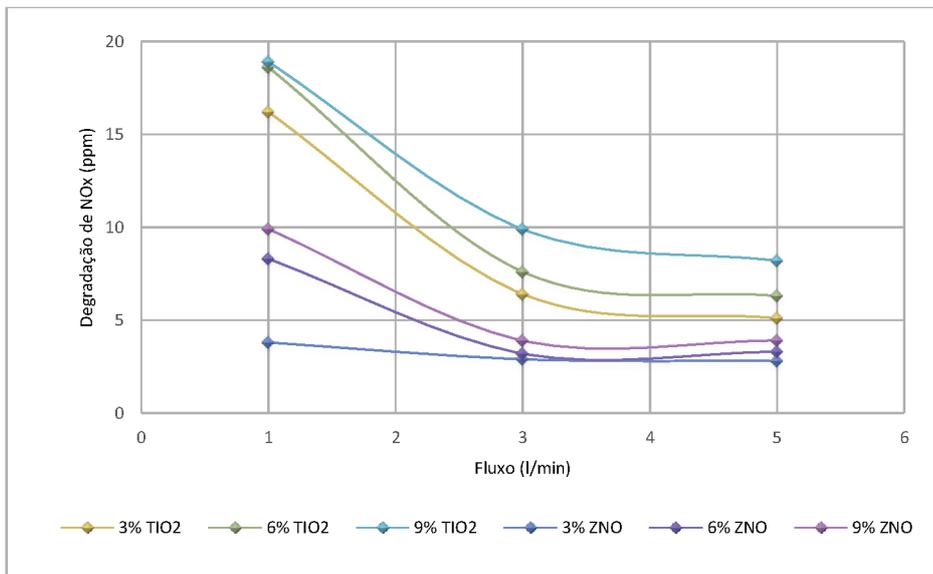
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.14 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 55 % e radiação UV-A 10 W/m²



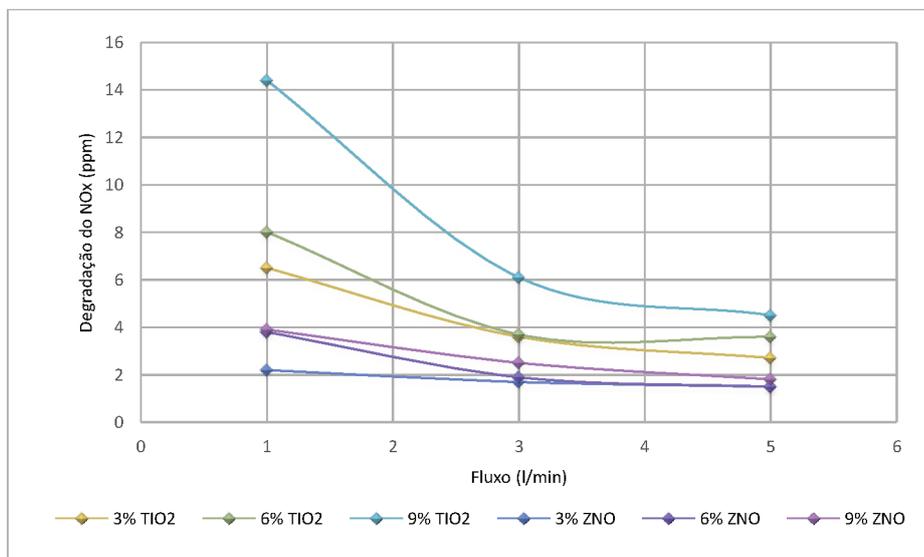
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.15 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 55 % e radiação UV-A 22 W/m²



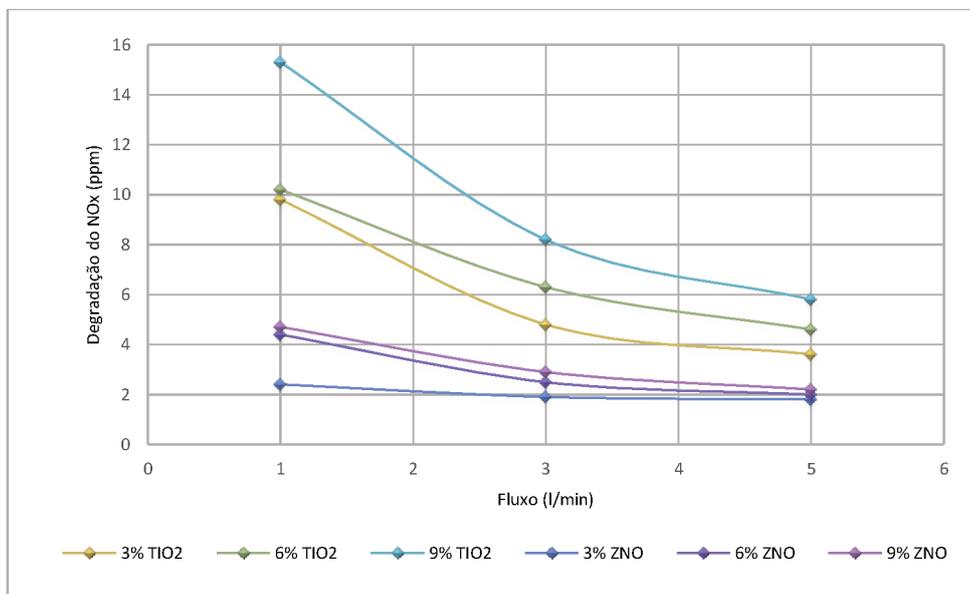
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.16 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 70 % e radiação UV-A 5 W/m²



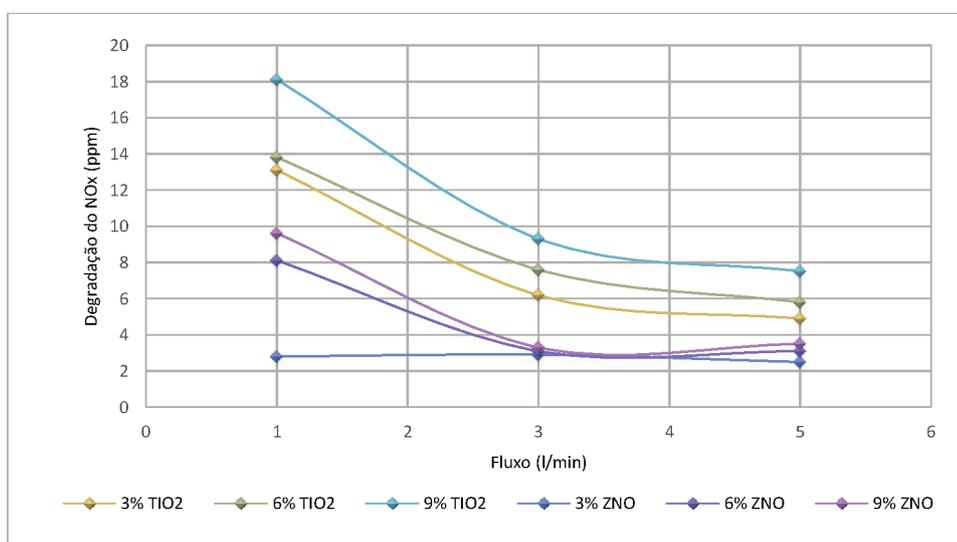
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.17 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 70 % e radiação UV-A 10 W/m²



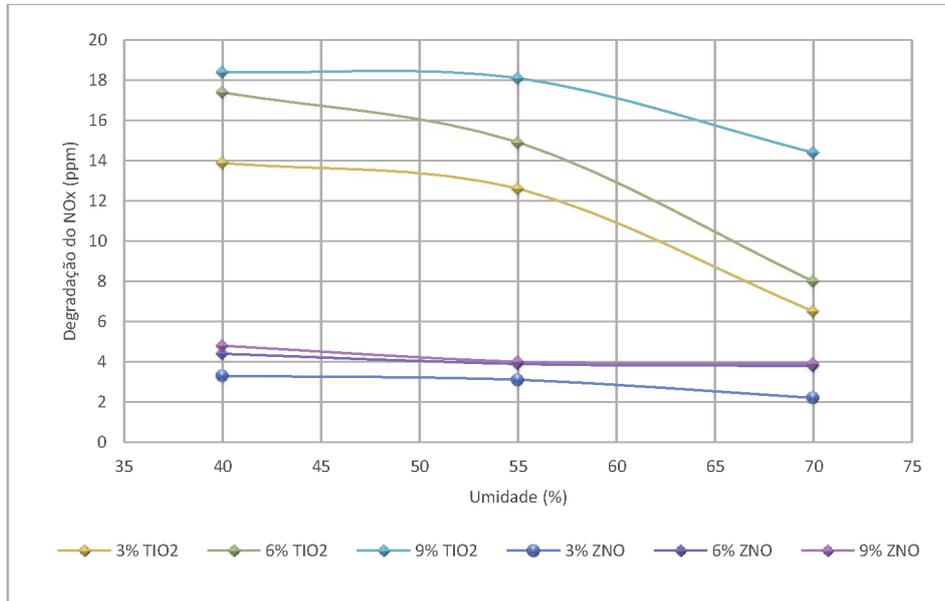
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.18 – Degradação x Taxa de fluxo: umidade relativa 70 % e radiação UV-A 22 W/m²



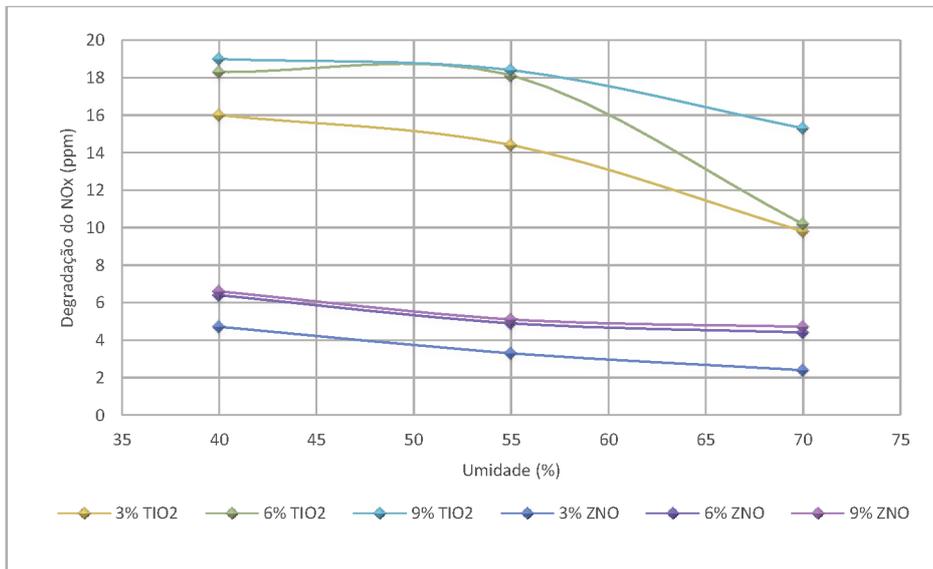
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.19 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 1 litro/min e radiação UV-A 5 W/m²



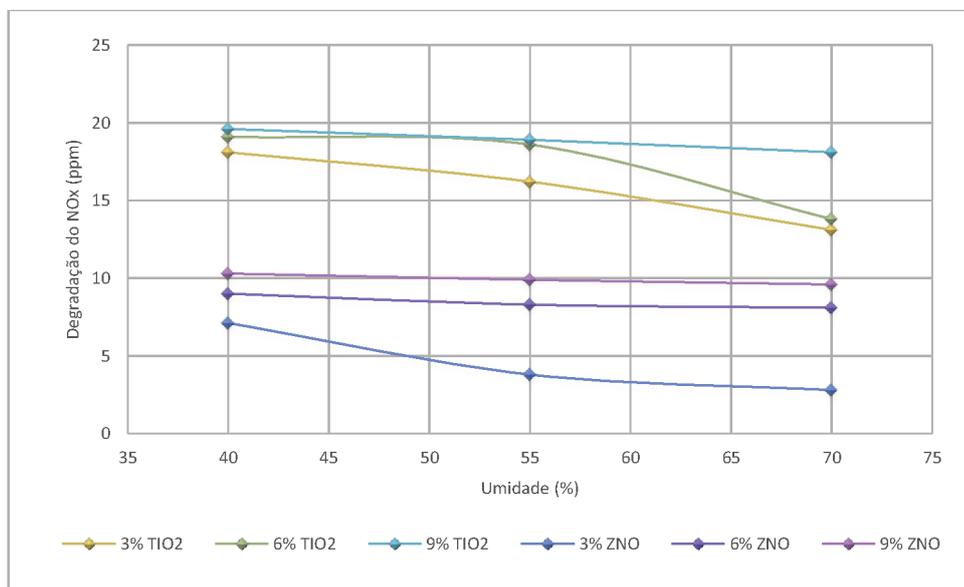
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.20 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 1 litro/min e radiação UV-A 10 W/m²



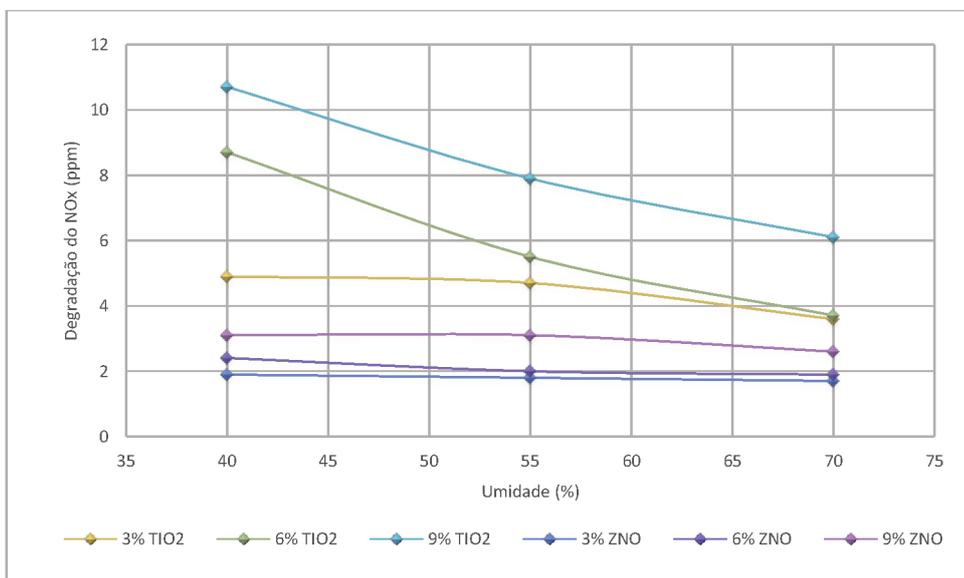
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.21 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 1 litro/min e radiação UV-A 22 W/m²



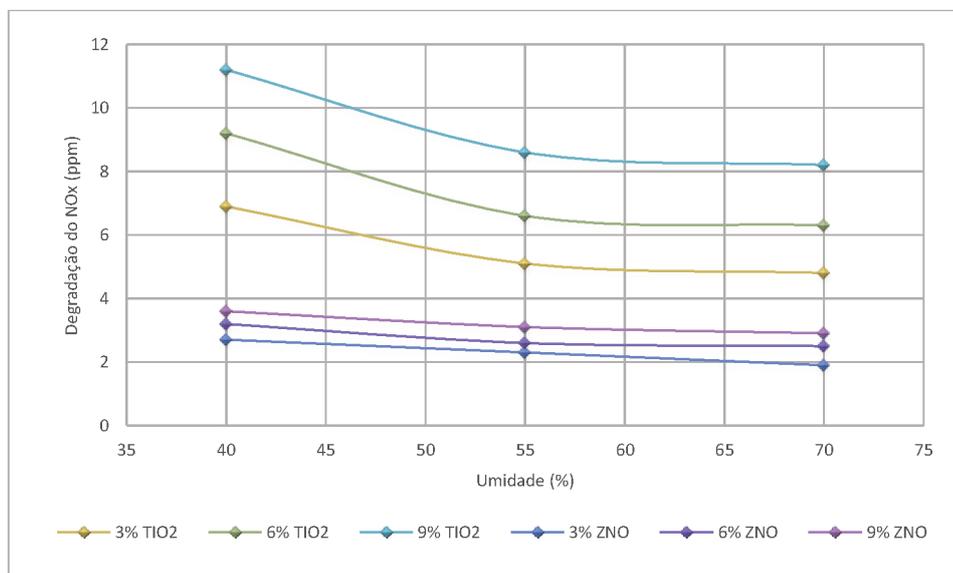
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.22 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 3 litro/min e radiação UV-A 5 W/m²



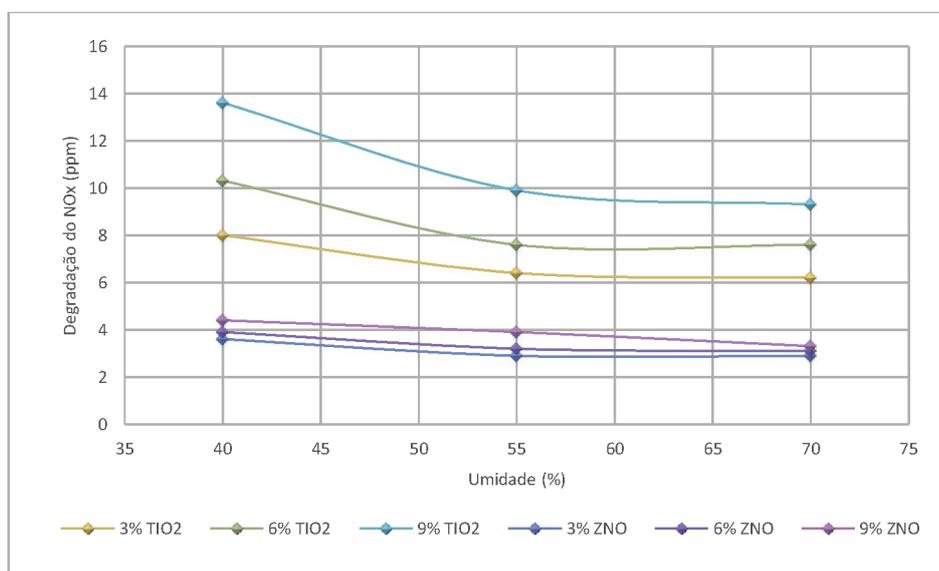
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.23 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 3 litro/min e radiação UV-A 10 W/m²



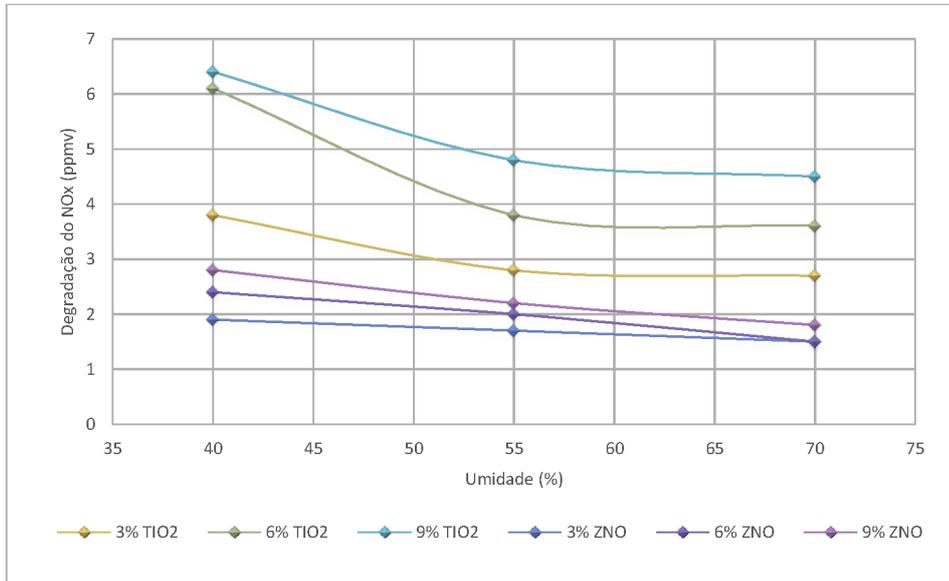
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.24 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 3 litro/min e radiação UV-A 22 W/m²



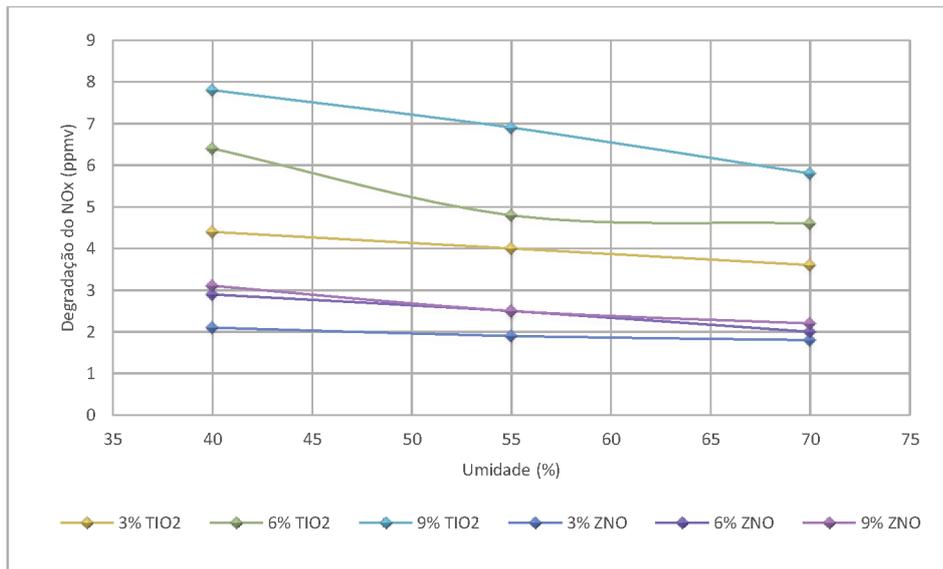
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.25 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 5 litro/min e radiação UV-A 5 W/m²



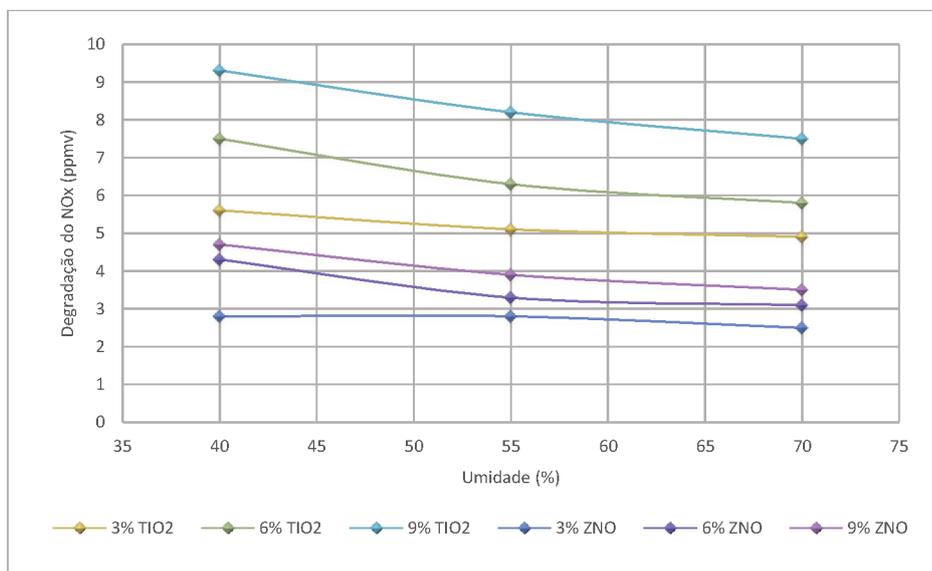
Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.26 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 5 litro/min e radiação UV-A 10 W/m²



Fonte: Elaboração Própria.

Figura A.27 – Degradação x Umidade Relativa: taxa de fluxo 5 litro/min e radiação UV-A 22 W/m²



Fonte: Elaboração Própria.