



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PGMAT

César Augusto Casagrande

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TITÂNIA
EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

Florianópolis

2012



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PGMAT**

Cézar Augusto Casagrande

**ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TITÂNIA
EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS**

Dissertação submetida ao Programa de
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador: Prof. Dr. Wellington L.
Repetto

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte elaborada pela biblioteca da
Universidade Federal de Santa Catarina

C334e Casagrande, César Augusto

Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas [dissertação] / César Augusto Casagrande; orientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2012.

103 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência dos materiais. 2. Engenharia de materiais. 3. Fotocatálise. 4. Dióxido de titânio. 5. Argamassa. 6. Cimento. 7. Nanopartículas. I. Hotza, Dachamir. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

CDU 620.1

Cézar Augusto Casagrande

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DE PARTÍCULAS DE TITÂNIA EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 27 de março de 2012.

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dachamir Hotza,
Orientador/EQA-UFSC

Prof. Dr. João A. Labrincha
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Wellington L. Repette
Coorientador/ECV-UFSC

Prof. Dr. Adriano M. Bernardin
UNESC

Prof. Dr. Márcio C. Fredel
EMC/UFSC

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Dachamir Hotza e Wellington Repette pela orientação e oportunidade de aprendizado e evolução;

A minha mãe Marly que nada fez além de trabalhar para a educação de seus dois filhos, ao meu irmão Cássio, minha avó Ruth (*im memoriam*) pelo apoio e incentivo;

Ao Aécio Breitbach pela companhia e ajuda no trabalho ao todo;

A toda equipe do Lab. Rodovias Verdes, em especial ao Professor Glicério Trichês por ceder o espaço para a realização de análises;

Ao Professor Humberto Roman pela disponibilidade do espaço de estudo no GDA;

Ao Rogério do PGMAT;

Ao Marcio R. Nascimento e a Giovana Colodetti pelo apoio e discussões construtivas ao longo desta pesquisa;

A Juliana D'angela e ao Cícero Neves pela motivação, ajuda e amizade construída neste período;

Ao Ronaldo Pilar, Rudiele Schankoski, Viviany Albuquerque, José Marcos, Carlos Quinteiro Quinteiro, Samira Quinteiro, Adriano Pacheco, Glêdes Viotti, Emanuel Viotti, Lucas Ongenho, Roberto Hemckmeier, Darvil Bianchet pelo companheirismo ao longo do mestrado;

Ao Leandro Neckel, Christoffer Rahner, Rafael Pereira, Maika Schmitt e Luiz Eloi pela grande ajuda ao longo das disciplinas do mestrado;

Ao Roque e ao Luiz do LMCC/ECV pela ajuda nos ensaios no laboratório de materiais de construção;

A Toniolo pré-moldados pela doação de material para a realização desta pesquisa;

Ao grupo Votorantim pelo apoio e financiamento e fornecimento de materiais para a realização desta pesquisa;

A CAPES pelo apoio financeiro;

Em especial à minha namorada e companheira Lidiane pela imensa dedicação, companheirismo, incentivo e paciência em todas as horas durante toda essa trajetória.

“Toda a nossa ciência comparada com a realidade, é primitiva e infantil e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos”.

Albert Einstein

RESUMO

Estudos demonstram que o uso de dióxido de titânio (TiO_2) na fotodegradação de óxidos de nitrogênio (NO_x) é uma tecnologia que pode reduzir e contribuir contra poluição ambiental. A fotocatalise faz parte dos processos oxidativos avançados (POA), que são tecnologias alternativas e baseiam-se na formação e uso de radicais hidroxila como principal agente oxidante para a degradação de poluentes. Nos processos fotocatalíticos, esse radical hidroxila é formado a partir de moléculas de água em contato com a superfície do semicondutor, ativado pela luz ultra violeta (UV). Este trabalho tem como objetivo mostrar a viabilidade de se usar partículas de TiO_2 como aditivo a argamassas cimentícias para fins fotocatalíticos e matéria-prima alternativa e promissora para o tema. Os pós utilizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição de tamanho de partícula (DTP), potencial Zeta (PZ) e área específica (BET) e essas análises revelam que as amostras utilizadas tratam-se de partículas nanométricas e esféricas, porém apresentam-se em grânulos devido às suas altas áreas específicas. A partir de ensaios de degradação de NO_x nas titânias, selecionou-se três amostras de titânias para a incorporação nas argamassa, que após incorporadas, a Degussa P25 apresentou os melhores resultados de degradação de NO_x consumindo 100% da concentração de NO_x do fluxo gasoso. Também revelou-se que as condições tais como umidade relativa, fluxo gasoso e Intensidade de radiação se fazem muito relevantes quando se trata da eficiência na fotocatalise, podendo-se aumentar ou diminuir a eficiência catalítica ao se variar alguma dessas condições. A fotocatalise com dióxido de titânio em matriz cimentícia se mostrou muito eficiente na degradação de moléculas de NO_x , se apresentando como uma técnica promissora para a diminuição da poluição ambiental e purificação do ar nas cidades.

Palavras-chave: fotocatalise, titânia, argamassa, cimento, nanopartículas.

ABSTRACT

Studies show that the use of titanium dioxide (TiO_2) on the photodegradation of nitrogen oxides (NO_x) is a technology that can reduce environmental pollution. The photocatalysis is one of part of the advanced oxidation processes (POA), which are alternative technologies based on the use and formation of hydroxyl radicals as main oxidizing agent for the degradation of pollutants. In photocatalytic heterogeneous processes, the hydroxyl radical is formed from water molecules in contact with the semiconductor surface, activated by ultraviolet light (UV). This work aims to show the feasibility of using TiO_2 particles as an additive to cementitious mortars and promising alternative to the theme. The powders used were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), particle size distribution (PSD), zeta potential (PZ) and specific area (BET) and these analyzes have revealed that the samples are nano-sized particles and spherical, but present as granules due to their high specific areas. The NO_x test in the titanias, there selected three samples of titanias for incorporation in the mortar, after which incorporated Degussa P25 showed the best results of degradation consuming 100% of the NO_x concentration NO_x in the flow gas. It was also showed that the test conditions such as relative humidity, gas flow and intensity of radiation are very important when dealing with the photocatalytic efficiency, and one can increase or decrease the catalytic efficiency when any of these conditions vary. The photocatalysis with titanium dioxide in cement matrix is very efficient in the degradation of molecules of NO_x , presenting itself as a promising technique for the reduction of environmental pollution and air purification in cities.

Keywords: photocatalysis, titania, mortar, cement, nanoparticles.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Condições de aplicação das argamassas	18
Figura 2 - Estrutura das fases de TiO_2 : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookite.....	22
Figura 3 - Minério de anatásio	23
Figura 4 - Estrutura cristalina da Anatásio.....	23
Figura 5 - Minério de rutilo.....	24
Figura 6 - Estrutura cristalina do Rutilo.....	24
Figura 7 - Características da Hidroxila (OH).....	27
Figura 8 - Fotocatálise heterogênea: Partícula do semicondutor.....	28
Figura 9 - Representação esquemática da fotocatalise de semicondutores.....	29
Figura 10 - representação de bandas dos materiais	30
Figura 11 – Representação do espectro solar	32
Figura 12 - Espectro de radiação solar; UV-A (315-400nm) para a fotocatalise do TiO_2	33
Figura 13 - Representação esquemática do processo fotocatalítico	35
Figura 14 - Efeito da autolimpeza obtido através ação fotocatalítica da nanotitânia.....	35
Figura 15 – Análise de massa de íons secundários: (a) Antes da exposição à radiação UV, (b) após 48 horas de exposição à radiação UV.	36
Figura 16 - Resultado da remoção de NO_x através de peças de concreto fotocatalítica.....	37
Figura 17 - Resultado da remoção de NO	39
Figura 18 - (a) Concentração de NO e NO_2 ao longo do tempo, (b) Taxa de conversão de poluente	40
Figura 19 - Remoção de NO pela idade dos corpos de prova	41
Figura 20 - Formação de aglomerados de titânia na superfície do bloco....	42
Figura 21 - Taxa de degradação X Radiação UV-A	43
Figura 22 - Taxa de degradação X umidade relativa:	43
Figura 23 - Influência do fluxo na degradação de NO_x :.....	44
Figura 24 - Fluxograma de atividades.....	45
Figura 25 - Aparato fotocatalítico	47
Figura 26 - Aparato de fotocatalise (MELO, 2011).	48
Figura 27 – Gabarito	51
Figura 28 - Amostra com argamassa aplicada	51
Figura 29 - Confecção das argamassas: 1 - Argamassadeira; 2 - mistura dos materiais; 3 - argamassa sendo moldada; 4 - amostra finalizada.	51
Figura 30 - Argamassa com cimento Italcementi.....	52

Figura 31 – Ensaio de consistência de argamassas, (a), (b) e (c).....	54
Figura 32 – Mancha de areia na superfície da amostra.....	55
Figura 33 – Ensaio de fotocatalisação com argamassas fotocatalíticas,	57
Figura 34 – Gráfico característico do ensaio de degradação de NO _x de argamassas com adição de TiO ₂	58
Figura 35 - Difratogramas dos pós de nanotitânia:	62
Figura 36 – Micrografia MEV de TiO ₂ Tronox (A1); (a): 15.000x, (b): 100.000x	63
Figura 37 - Micrografia MEV de TiO ₂ Coremal (A2); (a): 15.000x, (b): 100.000x	63
Figura 38 – Micrografia MEV de TiO ₂ Crenox (A3); (a): 15.000x, (b): 100.000x	64
Figura 39 – Micrografia MEV de TiO ₂ Nanoamor Anatásio (A4); (a): 15.000x, (b): 100.000x.....	64
Figura 40 – Micrografia MEV de TiO ₂ Bandeirantes (R1); (a): 15.000x, (b): 100.000x	64
Figura 41 - Micrografia MEV de TiO ₂ Mc Química (R2); (a): 15.000x, (b): 100.000x	65
Figura 42 - Micrografia MEV de TiO ₂ Nanoamor Rutilo (R3); (a): 15.000x, (b): 100.000x	65
Figura 43 - Micrografia MEV de TiO ₂ P25 (AR1); (a): 40.000x, (b): 100.000x	65
Figura 44 – Micrografia MEV de TiO ₂ Nanoamor Anatásio\Rutilo (AR2); (a): 40.000x, (b): 100.000x.....	66
Figura 45 – Micrografia MEV do cimento Italcementi (I); (a): 5.500x, (b): 70.000x	66
Figura 46 - Potencial Zeta X pH: (a) A1 Tronox , A2 Coremal, A3 Crenox, A4 Nanoamor; (b) R1 Bandeirantes, R2 Mc Química, R3 Nanoamor; (c) AR1 Degussa, AR2 Nanoamor, I Italcementi.....	68
Figura 47 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de nanotitânia: (a): A1, A2, A3, A4; (b) R1, R2, R3; (c) AR1, AR2, I.....	70
Figura 48 - Possíveis estados de pós cerâmicos.....	71
Figura 49 - Granulometria da areia natural.....	72
Figura 50 – Diâmetro médio de espalhamento: (a)Votomassa; (b) preparadas.....	73
Figura 51– Degradação de NO _x da amostra de argamassa com Italcementi	75
Figura 52 – Degradação de NO _x com Votomassa e Crenox	76
Figura 53 – Degradação de NO _x de amostras de Votomassa com P25.....	77

Figura 54 – Degradação de NO _x das amostras de Votomassa com titânia Nanoamor.....	79
Figura 55 - Degradação de NO _x de argamassa preparadas com titânia Crenox.....	80
Figura 56 - Degradação de NO _x com amostras de argamassas mistas com titânia P25.....	81
Figura 57 - Degradação de NO _x amostras de argamassas mistas com titânia Nanoamor.....	82
Figura 58 - Degradação de NO _x em mg/h/m ²	83
Figura 59 – Mancha de areia: (a)Votomassa; (b) mista.	85
Figura 60 - Comparação argamassas Votomassa e preparadas.....	86
Figura 61 - Degradação de NO _x e altura de mancha de areia versus % de dióxido de titânio	87
Figura 62 - Representação das partículas de titânio dispersas na matriz cimentícia. (a) dispersão seca; (b) dispersão hidratada.	88
Figura 63 - Influência do tempo de cura na degradação de NO _x	89
Figura 64 - Influência do fluxo gasoso na degradação de NO _x	90
Figura 65 - Influência da umidade relativa na degradação de NO _x	91
Figura 66 - Influência da Intensidade de radiação UV-A na degradação de NO _x	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição Química da Atmosfera (MOZETO, 2001).....	25
Tabela 2 - Potencial de redução de radicais.....	27
Tabela 3 - Posição das bandas e comprimento de onda de semicondutores.....	31
Tabela 4 - Intensidade nas faixas do espectro solar.....	33
Tabela 5 - Amostras de pré moldados de concreto.....	38
Tabela 6 - Fornecedores das titânias.....	46
Tabela 7 – Composição da argamassa Votorantim Múltiplo Uso 5201.....	49
Tabela 8 - Propriedades do cimento CP II Z-32.....	50
Tabela 9 - Nomenclatura dos corpos de prova.....	52
Tabela 10 - Argamassas Votomassa.....	53
Tabela 11 - Argamassas preparadas.....	53
Tabela 12– Rugosidade da superfície.....	56
Tabela 13 - Composição química das titânias.....	59
Tabela 14– Composição química Italcementi e cimento branco comum ...	60
Tabela 15- Fases cristalinas identificadas nas amostras.....	62
Tabela 16 - PIE titânias.....	68
Tabela 17– Tamanho médio de partículas.....	70
Tabela 18 – Superfície específica dos pós de titânia.....	71
Tabela 19 - Valores retidos e acumulados da granulometria da areia.....	72
Tabela 20 - Espalhamento das argamassas.....	74
Tabela 21- Valores de degradação de NO _x das argamassas com Votomassa + TiO ₂ Crenox.....	77
Tabela 22 - Valores de degradação de NO _x de amostras de Votomassa + P25.....	78
Tabela 23 - Valores de NO _x de argamassas de Votomassa + Nanoamor....	79
Tabela 24 - Valores de degradação de NO _x de argamassas preparadas + Crenox.....	80
Tabela 25 - Valores de NO _x de argamassas preparadas + P25.....	81
Tabela 26 - Valores de NO _x de argamassas preparadas + Nanoamor.....	82
Tabela 27 - Altura da Mancha de areia (HS) dos corpos de prova.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Superfície específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller
DRX	Difratometria de raios-X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
FRX	Fluorescência de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma brasileira
POA	Processos oxidativos avançados
PZ	Potencial zeta
UV	Ultravioleta
VOCs	Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	ARGAMASSAS	18
2.1.1	Definição	18
2.1.2	Constituintes.....	19
2.1.2.1	Cimento Portland	19
2.1.2.2	Agregado miúdo.....	19
2.1.2.3	Aditivos.....	20
2.2	DIÓXIDO DE TITÂNIO	22
2.2.1	Anatásio	23
2.2.2	Rutilo.....	24
2.3	ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.....	24
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	26
2.4.1	Fotocatálise Heterogênea.....	28
2.4.2	Semicondutores	30
2.4.3	Radiação ultra violeta.....	31
2.4.4	TiO₂ na fotocatalise.....	33
2.4.5	Estudos de incorporação de TiO₂ em matriz cimentícia.....	37
2.4.6	Estabilidade do TiO₂ em H₂O.....	41
2.4.7	Fatores que influenciam a fotocatalise.....	42
2.4.7.1	Radiação UV-A.....	42
2.4.7.2	Umidade	43
2.4.7.3	Vazão de gases.....	44
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	45
3.1.1	Seleção e caracterização física e química	46
3.1.2	Ensaio de degradação de NO_x	47
3.2	ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS.....	49
3.2.1	Seleção, preparação e caracterização química e física.....	49
3.2.2	Ensaio de degradação de NO_x.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1	PÓS DE TITÂNIA.....	59
4.1.1	Caracterização química e física	59
4.2	ARGMAMASSAS.....	72
4.2.1	Caracterização química e física	72
4.2.2	Ensaio de degradação de NO_x	75

4.2.3	Textura da superfície da argamassa.....	84
4.2.4	Varição das condições de ensaio fotocatalítico.....	88
4.2.4.1	Tempo de cura das argamassas.....	88
4.2.4.2	Varição volumétrica de NO _x	89
4.2.4.3	Varição de umidade relativa	90
4.2.5	Varição de intensidade de radiação UV-A	91
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	93
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento das emissões de gases poluentes originários de reações por combustão, tem-se cada vez mais intensificado o desenvolvimento de alternativas para a redução de gases provenientes desses agentes. Como resultado da combustão em automóveis e centrais elétricas destaca-se o monóxido de nitrogênio (NO), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (VOC's). Com as altas temperaturas de combustão, ativam-se reações de N_2 e O_2 na atmosfera, onde como subproduto obtém-se o NO, que no ar é oxidado para NO_2 (FREEDMAN, 1995). O aumento de emissão de poluente, como os óxidos de nitrogênio, pode provocar chuva ácida, prejudicando a agricultura e as edificações, o monóxido de carbono pode reduzir as funções mentais, capacidade de aprendizagem, problemas circulatórios e no coração. Este problema se agrava em grandes cidades, devido a grande concentração de automóveis lançadores de poluentes (LEITE *et al.*, 2008). De acordo com as estimativas de 2011, as fontes de poluição são responsáveis pela emissão de 84,25 mil toneladas/ano de NO_x . Desse total, os veículos são responsáveis por 81,7 % das emissões (CETESB, 2011).

A oxidação fotocatalítica avançada, utilizando semicondutores, apresenta forte potencial, e se mostrou eficiente na redução de poluentes, corantes e tratamento do ar. Estudos demonstram (HUSKEN *et al.*, 2009; BEELDENS, 2008) que a incorporação de dióxido de titânio (TiO_2) em argamassas de revestimento de superfícies é uma tecnologia promissora para a fotodegradação dos óxidos de nitrogênio (NO_x), contribuindo para redução da poluição ambiental. Na indústria da construção civil, diversos avanços têm sido alcançados recentemente com a adição de nanopartículas, nanofibras e nanotubos de carbono com o propósito de desenvolver materiais de maior desempenho, durabilidade e novas funcionalidades (SOBOLEV, 2005; BITTNER, 2009). Além disso, nanopartículas como TiO_2 , SiO_2 e $CaCO_3$ têm sido amplamente usados em revestimentos, tintas, pigmentos, adesivos e selantes (ZHU, 2004; SÃO MARCOS, 2008).

No início da década de 70, (FUJISHIMA *et al.*, 1975) provaram que a água poderia ser decomposta em hidrogênio e oxigênio, quando a luz ultravioleta (UV) é incidida sobre um eletrodo de óxido de titânio em solução aquosa. Quando exposto à radiação UV, o dióxido de titânio é conduzido a um estado eletronicamente excitado, responsável pela produção do par elétron-lacuna na camada de valência. Como consequência, ocorre a formação de radicais reativos, principalmente os

radicais hidroxilas. Esses processos são denominados de Processos Oxidativos Avançados (POA), caracterizados como tecnologias alternativas e baseando-se na formação e uso de radicais hidroxilas como principal agente oxidante para degradação de poluentes orgânicos (WINKLER, 2003). Processos de degradação fotocatalítica por um óxido semicondutor (fotocatalisador) têm ganhado grande importância no tratamento de efluentes e purificação do ar, por serem consideradas tecnologias limpas, podendo em muitas situações garantir a total mineralização dos poluentes (CORDEIRO, 2004; SILVA, 2006; SCRIVENER, 2009).

O dióxido de titânio é ativado quando 3,2 eV são aplicados. Esse valor corresponde a um comprimento de onda menor que 387 nm, e representa aproximadamente 4 a 5% da energia solar que atinge a superfície terrestre (DEMIRBAS, 2009). Neste caso, o dióxido de titânio apresenta uma característica interessante de aplicação em revestimentos, uma vez que os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no ar são absorvidos e degradados (WIESNER, 2007). Esse fenômeno com características autolimpantes faz com que não haja acúmulo de impurezas e crescimento orgânico, preservando a aparência das superfícies de revestimento limpa por mais tempo.

Além disso, o uso do dióxido de titânio como catalisador apresenta vantagens devido ao seu baixo custo, inércia química, insolubilidade em água e estabilidade para uma ampla faixa de pH. Portanto, o dióxido de titânio tem atraído cada vez mais interesse no meio científico e industrial, devido ao seu grande potencial de uso, principalmente em pigmentos brancos de tintas, corante em alimentos, produtos eletrônicos, adesivos, fibras sintéticas, esmaltes cerâmicos, protetores solares e cosméticos (STELLMAN, 1998). Por não haver consumo do dióxido de titânio no processo de fotocatalise, as superfícies apresentam um grau muito grande de durabilidade (FUJISHIMA *et al*, 2000).

No caso da aplicação em materiais cimentícios, os estudos reportados por (CYR *et al*, 2000; DIAMANTI *et al*, 2008) estão mais direcionados ao efeito do dióxido de titânio no estado endurecido. Um estudo comparativo de tamanho de partículas, concentração e tipo de fase de titânia sobre o efeito fotocatalítico, em particular quando se incorpora em uma matriz cimentícias, não foi ainda avaliado, e será o objeto deste trabalho.

Essa nova e promissora técnica abre perspectivas para a purificação atmosférica e para fabricação de materiais autolimpantes, visto que o TiO_2

tem as duas propriedades, viabilizando o desenvolvimento de novos materiais altamente eficientes para vários fins.

1.1 OBJETIVO GERAL

O Objetivo geral deste trabalho é estudar a aplicação do dióxido de titânio (TiO_2) em argamassas para atuar na fotocatalise de poluentes atmosféricos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a eficiência fotocatalítica dos pós de titânia na degradação dos poluentes óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Avaliar a influência do tamanho de partícula, superfície específica e fase (anatásio e rutilo) sobre a eficiência fotocatalítica;
- Verificar a eficiência do TiO_2 incorporado em argamassas na degradação de poluentes óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Avaliar o efeito do tempo de cura dos corpos de prova e das condições de ensaio sobre a eficiência da degradação de NO_x .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGAMASSAS

2.1.1 Definição

Segundo a NBR 13281/2001, argamassas são materiais de construção, obtidos a partir da mistura homogênea de um ou mais aglomerantes, agregado miúdo e água, contendo ou não aditivos e adições minerais, com propriedades de aderência e endurecimento. A argamassa de revestimento é utilizada para revestir paredes, muros e tetos, os quais, geralmente, recebem acabamentos como pintura, revestimentos cerâmicos, laminados, entre outros (CARASEK, 2007). No Brasil, a opção construtiva mais utilizada nas construções são as argamassas aplicadas como revestimento em paredes com acabamento em pintura (ALVES; CARASEK e CASCUDO, 2010).

Para garantir um desempenho satisfatório dos revestimentos de argamassa de parede durante o seu tempo de vida útil, deve-se cumprir determinadas funções que vão desde a proteção à alvenaria, regularização das superfícies, isolamento térmico e acústico, estanqueidade a água, até funções de natureza estética. Geralmente, os sistemas de revestimento atuam em suas funções e propriedades em conjunto com o substrato. Ainda, segundo BAUER (2005), a execução dos revestimentos exige propriedades particulares das argamassas, tais como plasticidade, para se deformar sobre a superfície do substrato quando do lançamento e aplicação, fluidez para envolver a rugosidade do substrato e retenção de água para manter a trabalhabilidade durante a aplicação (Figura 1).

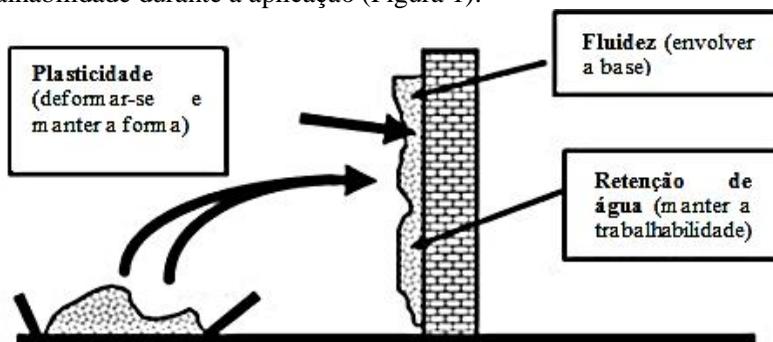


Figura 1: Condições de aplicação das argamassas

Para atender as funções de um sistema de revestimento, certas propriedades tornam-se imprescindíveis ao bom desempenho das argamassas de revestimento no estado fresco: a trabalhabilidade, consistência, plasticidade, adesão inicial, viscosidade, entre outras. Já no estado endurecido, devem possuir baixa retração e permeabilidade à água, aderência adequada, capacidade de absorver deformações e resistência mecânica (CARASEK, 2007).

2.1.2 Constituintes

2.1.2.1 Cimento Portland

A ASTM C150 define o cimento Portland como um aglomerante hidráulico (não só endurece através de reações com a água, mas também formam um produto resistente à água) produzido pela moagem do clínquer. Os clínqueres são nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de material sinterizado, produzido quando uma mistura de matérias primas de composição pré-determinada é aquecida a altas temperaturas. O clínquer consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidratados, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição. A composição química do cimento Portland consiste basicamente em vários compostos de cálcio, que são CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 , H_2O que estão na forma de compostos de $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (METHA & MONTEIRO, 1994).

2.1.2.2 Agregado miúdo

Agregados são relativamente baratos e não entram em reações químicas complexas com a água, portanto são usualmente tratados como material de enchimento inerte no material a ser fabricado. O termo agregado miúdo é utilizado para descrever partículas menores do que 4,8 mm de diâmetro, tipicamente, os agregados miúdos contém partículas que variam, em dimensão, de 75 μm a 4,8 mm (METHA & MONTEIRO, 1994).

2.1.2.3 Aditivos

Segundo Reed (1995), em processos cerâmicos são utilizados vários tipos diferentes de aditivos para se alcançar uma dispersão de partículas desejada e podem ser classificados como:

- **Líquidos/solventes:**

São aditivos que molham as partículas e promovem um meio viscoso ao sistema e para dissolver sais e compostos poliméricos. O líquido misturado ao sistema altera o estado da dispersão das partículas e a consistência do material. O principal aditivo utilizado no processamento cerâmico é a água, pela sua disponibilidade, baixo custo e pela ótima consistência do produto quando misturado ao sistema.

- **Surfactantes:**

São aditivos formados por moléculas com uma extremidade polar e outra apolar. São substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos. Tensioativos podem ser classificados como catiônicos que são agentes tensioativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados positivamente. Exemplos típicos são os cloreto de dodeciltrimetil-amonio. Aniônicos são agentes tensioativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais e ao se ionizar em solução aquosa, fornece íons orgânicos carregados negativamente. Um exemplo é o estearato de sódio. E também os não iônicos que não ionizam quando dissolvidos no líquido, um exemplo é o etoxinilfenol.

- **Ligantes:**

Aditivos ligantes podem fornecer muitas funções no processamento cerâmico, nomes especiais são usados quando uma função é enfatizada ao aditivo, por exemplo: espessante: ligante comumente utilizado para aumentar a viscosidade do sistema do processamento; reológicos: controlador do fluxo da pasta; retentor de líquidos: que reduz a taxa de migração líquida; e o mais importante, melhora a resistência (a verde) do material para a manipulação. Ex: metais alcalinos e\ou alcalinos terrosos.

- **Plastificantes:**

Os aditivos plastificantes são adicionados a um processo cerâmico quando se deseja modificar as propriedades viscoelásticas do sistema. Esses aditivos quando misturados ao sistema, reduzem as forças de Van der Waals, aumentam a flexibilidade do material à verde, porém, reduzem a resistência mecânica e diminuem a temperatura de transição vítrea. Aditivos

plastificantes comuns em processos cerâmicos pode ser água, etileno glicol, polietileno glicol, glicerol.

- **Tensoativos incorporadores de ar:**

A fórmula química de um tensoativo incorporador de ar típico consiste de uma cadeia de hidrocarboneto não polar com um grupo polar aniônico, e o mecanismo de ação na interface ar-água, os grupos polares estão orientados em direção à fase aquosa, diminuindo a tensão superficial, promovendo a formação de bolhas e neutralizando a tendência das bolhas coalescerem. Na interface sólido-água, onde existem forças diretas da superfície do cimento, os grupos polares ligam-se ao sólido, com os grupos não polares orientados para a água, tornando a superfície do cimento hidrofóbica, de modo que o ar pode deslocar a água e permanecer ligado às partículas sólidas na forma de bolha.

- **Tensoativos redutores de água:**

Ao contrário dos incorporadores de ar, o grupo aniônico está ligado a uma cadeia de hidrocarboneto polar ou hidrofílica. Quando uma pequena quantidade de água é adicionada ao cimento, sem presença de tensoativos, não se obtém um sistema bem disperso, primeiro porque a água não possui tensão superficial elevada, segundo porque as partículas do cimento tendem a aglomerar-se. Quando um redutor de água é adicionado à mistura a cadeia polar é adsorvida na superfície da partícula, assim, não somente a tensão superficial da água é diminuída, como também as partículas do cimento tornam-se hidrofóbicas.

- **Superplastificantes:**

Os superplastificantes, também chamados de aditivos redutores de água de alta eficiência por serem capazes de reduzir o teor de água de três a quatro vezes, quando comparado a um aditivo redutor de água comum. Consiste de tensoativos aniônicos de cadeia longa, massa molecular elevada com um grande número de grupos polares na cadeia do hidrocarboneto. Quando adsorvido pelas partículas de cimento, o tensoativo confere uma forte carga negativa, a qual auxilia a reduzir consideravelmente a tensão superficial da água circundante e aumentar a acentuadamente a fluidez do sistema.

- **Modificadores de pega:**

As reações iniciais de compostos a base de cimento Portland com água, dão-se por dissolução-precipitação, isto é, os compostos primeiro se ionizam e em seguida formam-se os compostos hidratados em solução. É admissível que pela adição de certas substâncias de solúveis ao sistema cimento-água, pode-se ser capaz de influenciar a velocidade de ionização

dos compostos à base de cimento ou a velocidade de cristalização dos produtos de hidratação, afetando o tempo e as características do endurecimento dos compósitos. Um aditivo acelerador deve promover a dissolução dos cátions (íons de cálcio) e ânions do cimento, uma vez que existem vários ânions a dissolver, o acelerado deve promover a dissolução daquele constituinte que tem a menor velocidade de dissolução durante o período inicial de hidratação. Já o retardador, deve impedir a dissolução dos cátions e ânions do cimento, de preferência o ânion que tem a maior velocidade de dissolução durante o período inicial de hidratação.

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio é o nono elemento mais abundante da terra. É um elemento que tem alta afinidade com oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio esteja na forma de óxido. (MAIA, 2001). O dióxido de titânio é encontrado sob três estruturas cristalinas: anatásio, rutilo e brookite (Figura 2). Estas formas de TiO_2 podem ser naturais ou preparadas sinteticamente. Mas somente as fases anatásio e rutilo são produzidas comercialmente (SALEIRO, 2010).

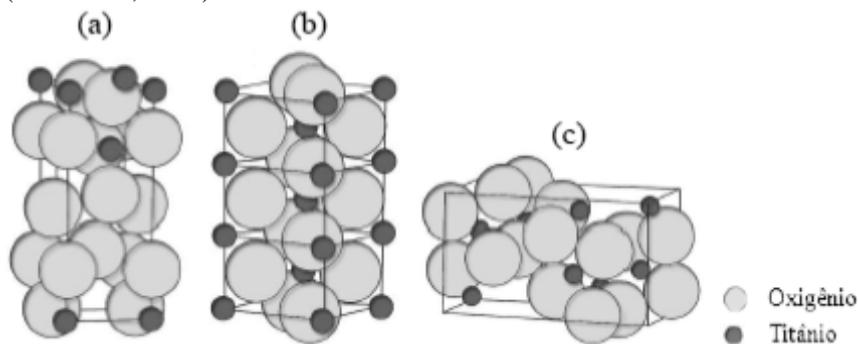


Figura 2 - Estrutura das fases de TiO_2 : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Brookite. (SUWA et al., 1984).

O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatásio é metaestável e a brookite é formada em condições hidrotérmicas. A mudança de fase de anatásio para rutilo ocorre acima de 635°C e podendo ocorrer também através de moagem à temperatura ambiente (SUWA *et al.*, 1984). Para Maia (2001), o maior emprego do dióxido de titânio (cerca de 50%) é na fabricação de tintas, devido ao alto índice de refração, opacidade, poder de encobrir imperfeições das superfícies onde são aplicadas, inércia

química e toxicidade nula. O segundo maior campo é indústria de papel, na fabricação de papel fotográfico e de todo tipo de papel para impressão, exceto de jornal. Outras grandes aplicações são na indústria de plástico, borrachas de pneus, esmaltes para porcelanas, encerados, revestimentos de paredes e fibras de vidros.

Berdahl e Akbari (2008), ressaltam que o uso extenso de TiO_2 na produção de materiais fotocatalíticos é atribuído as seguintes características: relativamente barato, seguro, quimicamente estável; atividade fotocatalítica alta, comparado com outros óxidos de metal fotocatalíticos; compatível com materiais de construção tradicionais, como cimento, sem mudar qualquer desempenho original; efetivo sob irradiação solar fraca em ambiente atmosférico.

2.2.1 Anatásio

A anatásio (Figura 3) cristaliza no sistema tetragonal (Figura 4), possuindo cor e brilho variáveis. Grãos de anatásio apresentam-se com pequena translucidez e cores variando do amarelado ao cinza. A anatásio é um óxido de titânio trimorfo, isto é, um dos três polimorfos do TiO_2 . A anatásio era um mineral conhecido, até pouco tempo, apenas em termos acadêmicos. A anatásio, também conhecido como octaedrita, é um produto de alteração do rutilo e da brookita, cristaliza-se no sistema tetragonal, apresenta-se na coloração castanha no estado natural, contém de 98,4 a 99,8% de TiO_2 . A massa específica da anatásio é de $3,9 \text{ g/cm}^3$, sua dureza varia de 5,5 a 6,0 mohs (BALTAR *et al.*, 2005).



Figura 3 - Minério de anatásio (LICCIULLI, 2008).



Figura 4 - Estrutura cristalina da Anatásio (CARP *et al.*, 2004)

2.2.2 Rutilo

O rutilo (Figura 5) é um mineral de cor vermelha e castanho avermelhado a preta, estrutura cristalina tetragonal (Figura 6), dureza 6,00 a 6,50 mohs, massa específica de 4,18 a 4,25 g/cm³. É um mineral translúcido, pode ser transparente, composto quase que essencialmente de TiO₂, podendo conter até 10% de impurezas. O rutilo é um TiO₂ essencialmente cristalino. A presença de impurezas, tais como SiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, e Fe₂O₃, invariavelmente reduz o conteúdo de TiO₂ para a faixa de 94 a 98%. O elevado teor de titânio faz com que o rutilo seja mais valorizado entre os minerais de titânio (BALTAR *et al.*, 2005).



Figura 5 - Minério de rutilo
(LICCIULLI, 2008)

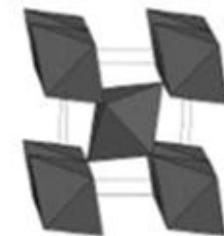


Figura 6 - Estrutura cristalina do Rutilo
(CARP *et al.*, 2004)

2.3 ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Os óxidos normalmente encontrados na atmosfera são o monóxido de nitrogênio, ou óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O), designados coletivamente por NO_x. Os NO_x podem ter origens de fontes naturais, como processos biológicos, ou de fontes antrópicas, como motores de combustão, fornos industriais, incineradores, indústrias de cal, de fertilizantes e as grandes queimadas. Estes gases podem provocar irritação da mucosa do nariz e danos severos aos pulmões, semelhantes aos provocados pelo enfisema pulmonar. Além dos efeitos diretos à saúde, os óxidos de nitrogênio também estão relacionados à formação do ozônio e da chuva ácida (MANAHAN, 1994).

O monóxido de nitrogênio pode ser formado segundo três mecanismos (Negri, 2002):

- Térmico que é o principal mecanismo de formação de NO, sendo formado devido à decomposição de nitrogênio (N₂) atmosférico com a presença de oxigênio (O₂) em chamas com altas temperaturas. A elevada temperatura presente na chama provoca dissociação do oxigênio do ar em átomos reativos, que se combinam com as moléculas de nitrogênio presentes no ar. Esta reação ar-combustível é importante em temperaturas acima de 1700°C;
- Combustível onde há a combinação do nitrogênio (N₂) presente no combustível com o oxigênio (O₂) do ar em temperaturas moderadas sendo diretamente dependente do excesso de ar. Portanto, o NO combustível aumenta com a quantidade de nitrogênio (N₂) presente no combustível e com excesso de ar;
- Ativo ou *prompt* (rápidos), que é formado a partir de mecanismos diferentes dos dois anteriores, a partir de reações de radicais derivado de hidrocarbonetos presentes na chama de combustíveis.

A Tabela 1 mostra os percentuais volumétricos dos principais componentes do ar seco.

Tabela 1 - Composição Química da Atmosfera (MOZETO, 2001)

Gás	% Volume
Nitrogênio (N ₂)	78,08
Oxigênio (O ₂)	20,95
Argônio (Ar)	0,93
Dióxido de Carbono (CO ₂)	0,036
Neônio (Ne)	0,018
Hélio (He)	0,0005
Metano (CH ₄)	0,00017
Criptônio (Kr)	0,0001
Hidrogênio (H ₂)	0,00005
Óxido Nitroso (N ₂ O)	0,00003
Ozônio (O ₃)	0,000004
Xenônio (Xe)	0,000001

Óxidos sulfurosos (SO_x), hidrocarbonetos (HC), partículas em suspensão (PS), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x) são os cinco principais poluentes na atmosfera (LOU et al., 1993), que são originados, principalmente, da combustão automotiva e industrial.

A chuva ácida refere-se à deposição úmida de constituintes ácidos presentes na atmosfera, os quais se dissolvem nas nuvens e nas gotas de

chuva para formar uma solução com pH inferior a 5,6 (BONA, 1994; FERENBAUGH, 1976). Esta deposição ácida é causada principalmente pelas emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

A formação do ozônio (O_3) na troposfera inicia-se pela fotólise do dióxido de nitrogênio (NO_2). O produto desta reação, óxido nítrico (NO), reage rapidamente com O_3 para regenerar o NO_2 . Dessa maneira, o O_3 mantém-se num estado estacionário que depende da velocidade de fotólise do NO_2 e da razão NO_2/NO . Assim, se nenhum outro processo converte NO em NO_2 , a concentração de ozônio não aumenta significativamente (MELO, 2011).

O ozônio é um gás oxidante e quando presente na estratosfera tem a função benéfica de filtrar os raios ultravioletas do sol que chegam à superfície terrestre (MARTINS, 2006). Contudo, quando presente na troposfera, em concentrações maiores que as naturais (10-20 ppb), exerce diversos efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema.

Não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, mas formado na atmosfera através da reação entre os compostos orgânicos voláteis (VOCs) e óxidos de nitrogênio (NO_x) em presença de luz solar (MELO, 2011). Os VOCs são emitidos através de processos evaporativos, da queima incompleta de combustíveis automotivos e em processos industriais. Cidades americanas como Los Angeles, Denver e Phoenix têm tido problemas com tais reações fotoquímicas. A única forma de solução é reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de hidrocarbonetos. Os NO_x podem viajar longas distâncias, contribuindo para a formação de ozônio e depósitos ácidos longe do ponto de origem da emissão (NEGRI, 2002).

De acordo com os monitoramentos da CETESB (2011), na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), o ozônio excede frequentemente o padrão de qualidade do ar, destacando-se atualmente, como o poluente com maior número de ultrapassagens do padrão (MELO, 2011).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados são definidos como aqueles capazes de gerar radicais hidroxila (OH^\cdot) em quantidades para degradar poluentes. Esses processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV. (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997;

DEZOTTI, 1998; GIROTO, 2007). A Figura 7 apresenta algumas características do radical hidroxila (OH^\cdot).

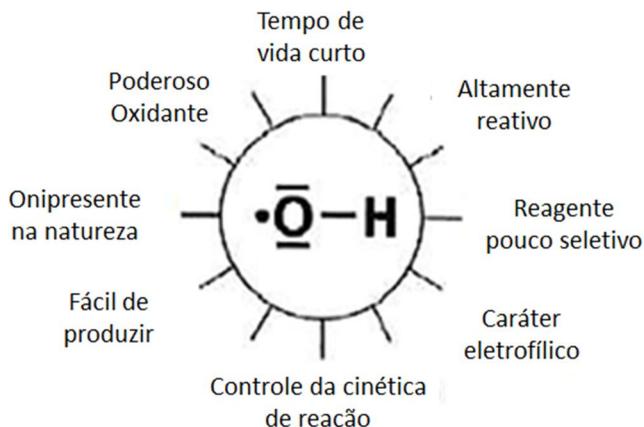


Figura 7 - Características da Hidroxila (OH^\cdot)
(OPPENLANDE, 2003 apud CARDEÑA, 2009).

A Tabela 2 apresenta o potencial de redução de alguns radicais existentes.

Tabela 2 - Potencial de redução de radicais
(DEZOTTI, 1998)

	Potencial de redução (v)
Fluor (F_2)	+3,06
Radical Hidroxila (OH^\cdot)	+2,77
Oxigênio Nascente (O)	+2,42
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Permanganato (MnO_4^-)	+1,67
Hipoclorito (ClO_4^-)	+1,43
Cloro (Cl_2)	+1,36
Cromo (Cr VI)	+1,33
Oxigênio (O_2)	+1,23
Radical Peridroxil (HO_2)	-0,30
Radical Superperóxido (O_2^-)	-0,33

2.4.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise é um processo que vem crescendo e apresentando resultados promissores, mostrando ser uma tecnologia em ascensão para degradação de poluentes. A fotocatalise heterogênea foi descoberta por Fujishima e Honda em 1972, quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 . Para Zhao e Yang (2002), o princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, o semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “*band gap*”. Uma representação esquemática da partícula de um semicondutor é mostrada na Figura 8.

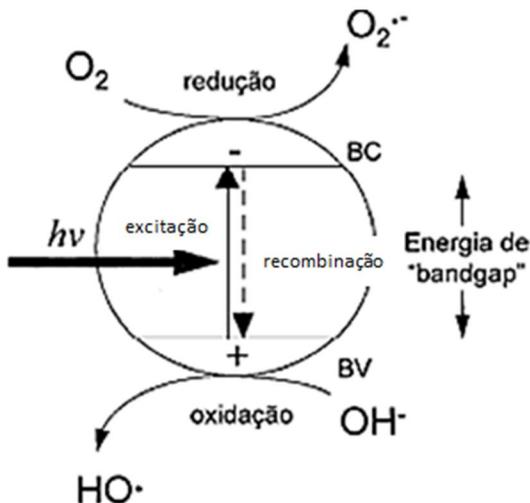


Figura 8 - Fotocatálise heterogênea: Partícula do semicondutor (LACEY e SCHIRMER, 2008; HANAOR, 2011).

A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” (quantidade mínima requerida para excitar o elétron) resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 volts (Figura 9). Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas (OH^\cdot) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do

semicondutor (Equação 1, 2 e 3), os quais podem subsequentemente oxidar contaminantes.

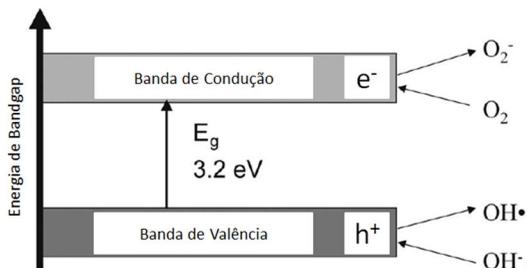


Figura 9 - Representação esquemática da fotocatalise de semicondutores (DALTON, 2002)

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (Equação 4) (DALTON, 2002):



Estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies de radicais derivadas de oxigênio (O_2^- , HO_2^- , etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (Equações de 5 a 6):



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão ou também através de radiação solar (PARRA, 2001).

2.4.2 Semicondutores

Quanto à condutividade elétrica, os sólidos são caracterizados por: condutores, semicondutores e isolantes (Figura 10). Semicondutores são sólidos que tem condutividade elétrica entre as dos condutores e isolantes, contendo uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons podem superá-las apresentando condutividade elétrica. Nos isolantes a descontinuidade de energia é muito grande, não ocorrendo a promoção eletrônica, enquanto nos condutores, ocorre porque os níveis de energia são contínuos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

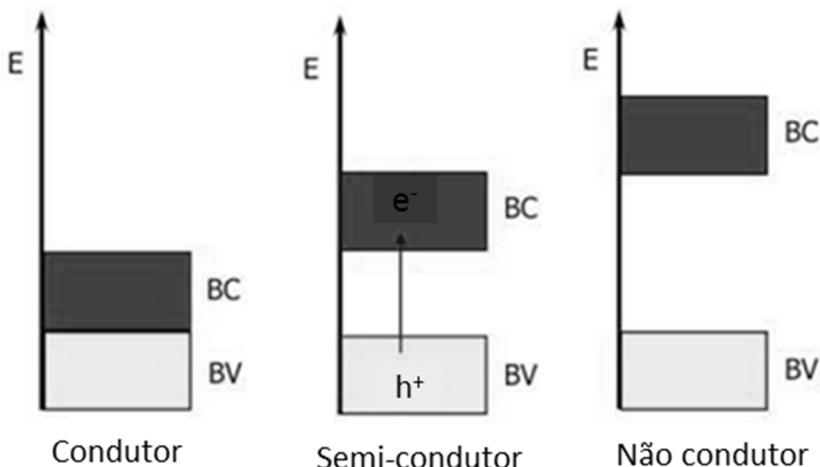


Figura 10 - representação de bandas dos materiais
(TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Semicondutores são mais comumente utilizados na fotocatalise heterogênea dentre os quais: cádmio, óxido de estanho, óxido de ferro, óxido de tungstênio, óxido zinco e dióxido de titânio (SILVA, 2007).

Quanto ao fornecimento de radiação, cada semicondutor tem energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da banda de condução para a banda de valência (E_{bg}) e essa energia está associada a um comprimento de onda (ALVES, 2008), conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Posição das bandas e comprimento de onda de semicondutores (Santos, 2007)

Material	Potencial de redução BV(V)	Potencial de redução BC (V)	Band gap E (eV)	Band gap λ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck (Equação 7):

$$\lambda = \frac{h \times c}{E_{bg}} \quad (7)$$

Onde:

$E_{bg} = hv$: energia de “band gap” (TiO₂ = 3,2 eV);

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

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

λ : é o comprimento de onda.

2.4.3 Radiação ultra violeta

Segundo a EPA (Environmental Protection Agency) (1999), a radiação ultravioleta é produzida em grande quantidade pelo Sol, sendo emitida na faixa de 100 a 400 nm, mas é praticamente toda absorvida pela camada de ozônio. O espectro de radiação UV é dividido em quatro faixas:

- UV-A: comprimento de ondas entre 315 a 400 nm, sofrendo pouca absorção pelo ozônio (O₃) estratosférico;
- UV-B: comprimento de ondas entre 280 a 315 nm, fortemente absorvida pelo ozônio (O₃) estratosférico;

- UV-C: comprimento de ondas entre 200 a 280 nm, completamente absorvida pelo oxigênio (O_2) e ozônio (O_3) estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre;
- UV-V: comprimento de ondas entre 100 a 200 nm.

Pode-se dizer que o sol emite energia em, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético (SANTOS, 2007), conforme, Figura 11.

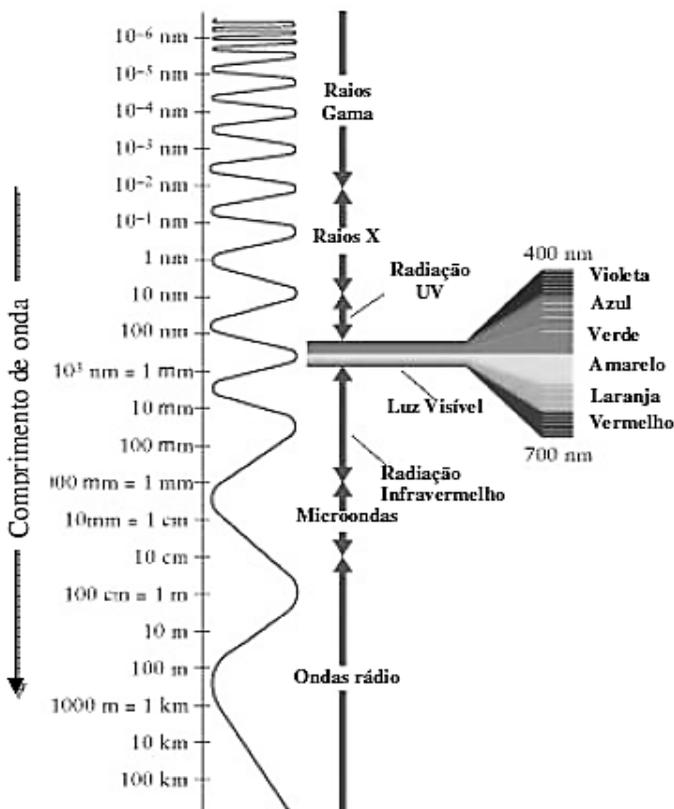


Figura 11 – Representação do espectro solar (REGO, 2008)

De toda energia emitida, 38,5% se concentra entre 400 e 700 nm e é denominado espectro visível de energia (Figura 12). O restante é dividido entre radiação ultravioleta UV (< 400 nm) com cerca de 8,9%,

infravermelho próximo (entre 700 e 1500 nm) com 39% e infravermelho (> 1500 nm) com 12,6%. Menos de 1 % da radiação emitida concentra-se acima da região das micro-ondas e ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como Raios-X e raios gama (Tabela 4).

Tabela 4 - Intensidade nas faixas do espectro solar.
(SANTOS, 2007)

Faixa de λ (nm)	Intensidade (W/m^2)	%
UV-C (<280)	6,83	0,5
UV-B (280-315)	19,12	1,4
UV-A (315-400)	95,62	7,0
Luz Visível (400-700)	525,91	38,5
Infravermelho (> 700)	704,86	51,6
Outras	13,66	1,0
TOTAL	1366,0	100

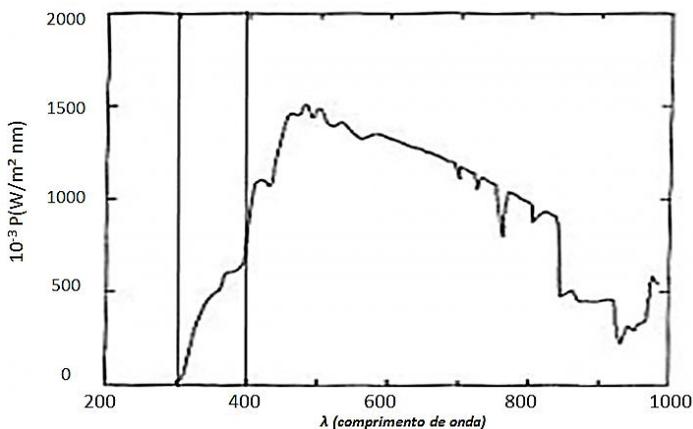


Figura 12 - Espectro de radiação solar; UV-A (315-400nm) para a fotocatalise do TiO_2
(CLAESSON E ENGSTROM, 1977).

2.4.4 TiO_2 na fotocatalise

O TiO_2 é considerado como o melhor fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso devido à elevada estabilidade e poder de oxidação. Entretanto, para a eliminação de poluentes inorgânicos,

a escolha do catalisador é mais complexa devido a fatores como interações eletrostáticas de superfície (DOMENECH, 1993).

Lim et al. (2000) relatam que a aplicação de TiO_2 , na forma anatásio como purificador de ar foi impulsionado no Japão em 1996. O tipo anatásio é mais amplamente usado porque tem maior eficiência fotocatalítica que os outros tipos de TiO_2 (MGUIG et al., 2004). Conforme Suwa et al. (1984), o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo que a anatásio. Logo, pode-se achar que o rutilo é mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatásio exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é que a banda de condução da anatásio é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatásio é superior ao do rutilo. Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatásio exibe em geral uma maior atividade fotocatalítica que o rutilo.

A energia de “band gap” da forma anatásio é de 3,23 eV (384 nm) e na forma rutilo é de 3,02 eV (411 nm). Isso contribui para que a recombinação elétron/lacuna ocorra com maior frequência e probabilidade no rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica do anatásio (LITTER, 1999). Neste mesmo sentido, Hermann (1999) ressalta que a fase anatásio também apresenta maior rendimento quântico, pois forma-se em temperaturas menores que 600°C , o que favorece a formação de partículas com grande área superficial. A atividade do catalisador é relacionada com seu rendimento quântico; essa medida é a quantidade de moles de produto formado por mol de fóton emitido.

As características que afetam a atividade fotocatalítica são: a área específica da superfície; a fase cristalina; os defeitos da superfície; a presença de dopantes e impurezas, o tamanho das partículas agregadas e a recombinação dos pares elétron/lacuna. (MELO, 2011) As propriedades do semicondutor TiO_2 vêm sendo empregadas em diversas áreas, desde o tratamento de água, ar, produção de energia até em aplicações na saúde. Para Murata e Tawara (1999 apud BEELDENS, 2008), no caso de peças pré-moldadas de concreto, o anatásio pode ser depositada na camada superficial da peça. Watts e Cooper (2008) relatam que aplicação do TiO_2 em combinação com o cimento conduz a uma transformação dos óxidos nítricos (NO) em íons de nitrato (NO_3^-) que são absorvidos pela superfície do concreto, e este é lavado (solubilizado) da superfície através da chuva. Assim, todo processo de remoção do poluente é dirigido só por energia natural. A Figura 13 e Figura 14 ilustram os principais agentes envolvidos na transformação do NO_x em íons de nitrato e sua solubilização pela chuva.

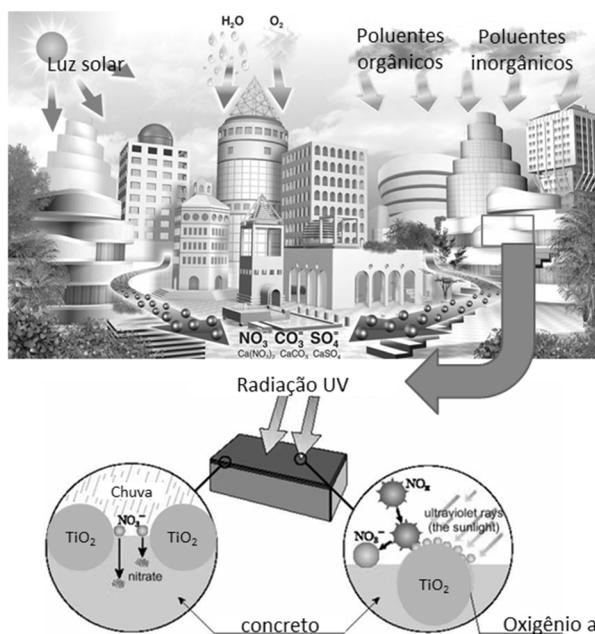


Figura 13 - Representação esquemática do processo fotocatalítico (REGO, 2008; ITALCEMENTI GROUP)

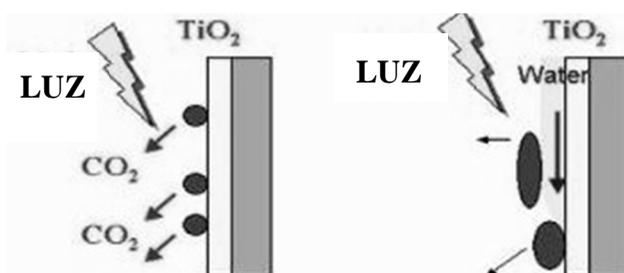
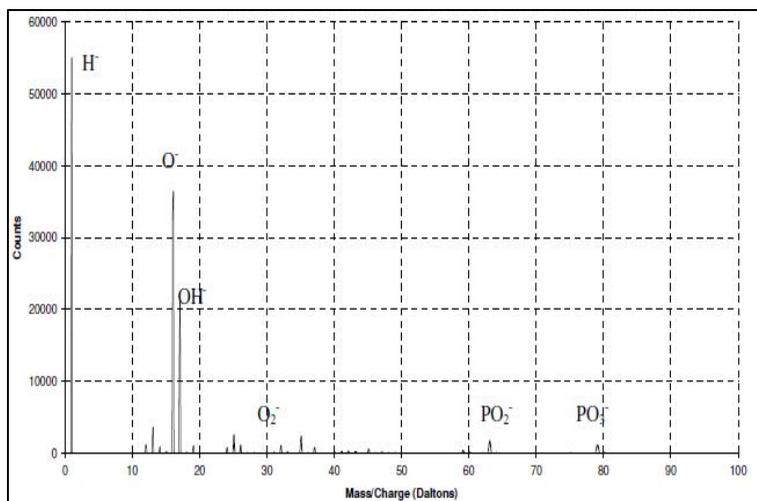
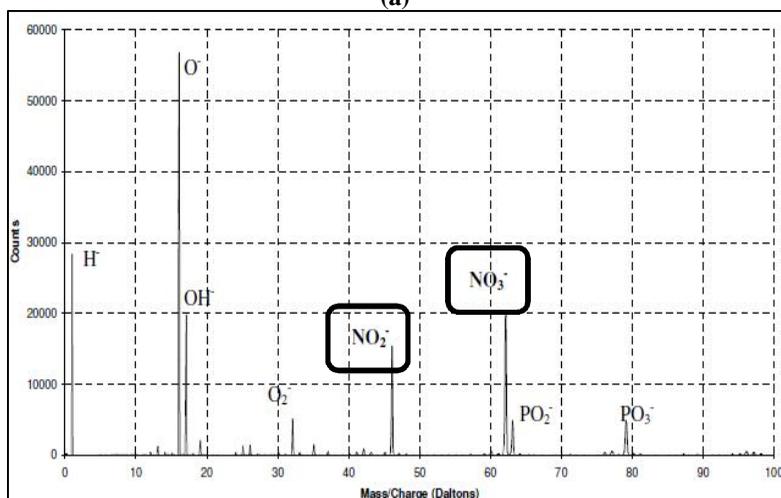


Figura 14 - Efeito da autolimpeza obtido através ação fotocatalítica da nanotitânia (Japan Nanonet Bulletin, 2005).

Segundo Rego (2009) é comprovado a fotodegradação de moléculas de nitrogênio, onde ligações químicas em superfícies tratadas com dióxido de titânio expostas a 48 horas de radiação UV podem ser observadas na Figura 15.



(a)



(b)

Figura 15 – Análise de massa de íons secundários (SIMS): (a) Antes da exposição à radiação UV, (b) após 48 horas de exposição à radiação UV. (REGO, 2009)

Outro aspecto importante é que o TiO₂ é adicionado como catalisador, ou seja, ele não é consumido na reação, o ciclo para produção de radicais hidroxila sempre se renova não ocorrendo uma perda de

eficiência (SCHAFFER, 2005). O mecanismo da oxidação fotocatalítica tem sido investigado extensivamente. Com base em estudos os mecanismos da oxidação fotocatalítica dos óxidos de nitrogênio (NO) podem ser divididas em três etapas (LIM *et al.*, 2000; CHEN e POON, 2009; HUSKEN *et al.* 2009): transporte e adsorção do poluente do ar para a superfície do catalisador, reação fotocatalítica no catalisador, oxidação do poluente (NO) e produção de íons de nitrato na superfície.

2.4.5 Estudos de incorporação de TiO₂ em matriz cimentícia

Beeldens (2008), utilizando peças de concreto compostas com uma camada argamassa fotocatalítica verificou o desempenho na degradação de NO_x. Utilizando umidade relativa de 50%, na primeira meia hora de teste estabeleceu uma concentração na câmara do reator de 1 ppm de NO sem radiação. Em seguida, a amostra foi exposta a cinco horas de radiação UV-A (10 W/m²) e um fluxo (3 l/min) com concentração de 1 ppm. O teste é finalizado com meia hora de radiação sem exposição ao fluxo de NO. Pode-se observar na Figura 16 todo o ensaio.

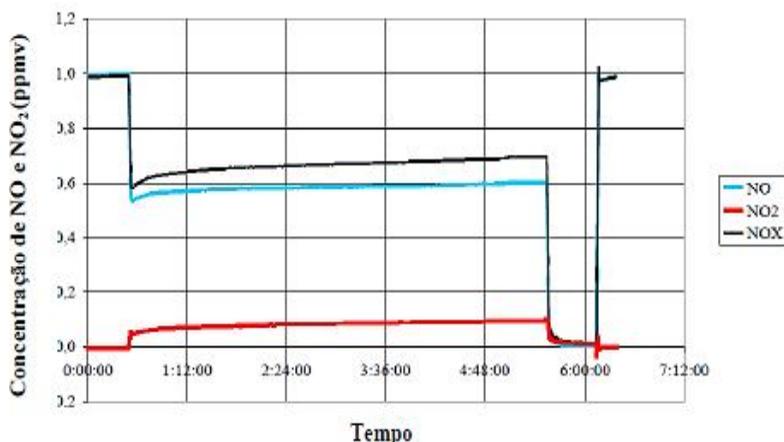


Figura 16 - Resultado da remoção de NO_x através de peças de concreto fotocatalítica (BEELDENS, 2008)

Hüsken *et al.* (2009) utilizando as mesmas condições de teste, estabeleceram um comparativo da eficiência da fotocatalise em diferentes amostras (Tabela 5). Para o comparativo utilizaram cinco séries de

amostras, considerando que as séries D1 e D2 estavam armazenadas em local descoberto por quase um ano e quase dois anos, respectivamente. As amostras D3 e D5 foram retiradas da produção, as referidas como D4, representam uma argamassa que é aplicada sobre o revestimento asfáltico. É uma argamassa composta de cimento, água, TiO_2 e uma fração de areia fina.

Tabela 5 - Amostras de pré moldados de concreto
(HÜSKEN et al, 2009)

Denominação	Nº de amostras	Tipo de amostra	Descrição
D1	2	Peças de concreto	Armazenamento descoberto (1 ano)
D2	2	Peças de concreto	Armazenamento descoberto (2 anos)
D3	3	Peças de concreto	Amostras retiradas da produção
D4	3	Argamassa	Tratamento asfáltico superficial
D5	1	Peças de concreto	Amostras retiradas da produção

As diferentes séries de corpos de prova mostram uma significativa diferença na taxa de degradação (Figura 17). As amostras da série D2 apresentaram uma alta taxa de degradação, seguidas pela série D4. As peças retiradas da produção apresentaram menores taxas de degradação por apresentarem grande umidade superficial (Hüsken *et al.*, 2009).

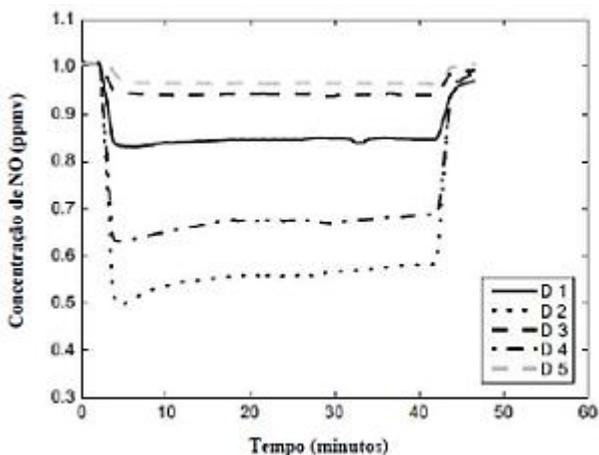


Figura 17 - Resultado da remoção de NO (HÚSKEN et al., 2009)

Nesta mesma perspectiva, Yu (2003), avaliou a eficiência de amostras de concreto na remoção de NO após quatro e doze meses de utilização em calçadas. Também verificou se a lavagem dos pré-moldados pode regenerar a atividade fotocatalítica. Surpreendentemente, a lavagem com água por si só não recuperou efetivamente a atividade fotocatalítica. Isto pode ser explicado, devido à presença de contaminantes na superfície do pré-moldado como óleos, goma de mascar e graxa. O autor ainda ressalta que para utilizar o poder de remoção de NO_x materiais fotocatalíticos devem ser utilizados em locais com tráfego de automóvel pesado, longe do tráfego humano. Chen *et al.* (2007), em experimentos realizados em placas de concreto fotocatalíticas sob condições de radiação UV-A de 250W/m^2 , concentração de NO de $2,0\text{ ppm}$ e utilizando TiO_2 (Degussa P-25), obtiveram $33,33\text{ mg/h/cm}^2$ de remoção de NO. Na Figura 18(a) pode-se observar que em menos de 5 min de ensaio houve queda da concentração do poluente que persistiu até o final do ensaio.

Em termos de taxa de conversão, as placas desenvolvidas por Chen *et al.* (2007), destacam a grande eficiência obtida, chegando a uma conversão do poluente maior que 90% (Figura 18(b)).

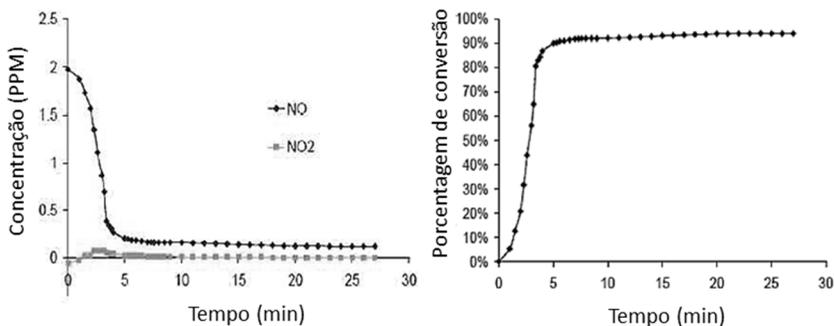


Figura 18 - (a) Concentração de NO e NO₂ ao longo do tempo, (b) Taxa de conversão de poluente.
(CHEN et al., 2007)

Poon e Cheung (2007) avaliaram o efeito da relação cimento/agregado das amostras na degradação de NO. Com diferentes relações cimento/agregado os resultados demonstram que a remoção de NO aumenta com a diminuição do teor de cimento. Pode-se observar um aumento de aproximadamente 30% na remoção de NO para as amostras em que a relação cimento/agregado foi reduzida de 1:2 para 1:3. Também verificaram a efetividade da degradação fotocatalítica do NO com três tipos de TiO₂: Degussa P-25, uma amostra de anatásio e uma de rutilo. Os resultados mostraram que a efetividade do P-25 foi maior, seguido do rutilo e da anatásio (Figura 19). Após 90 dias de ensaio, a efetividade do P-25 foi somente 8 % superior ao do rutilo. Por outro lado o índice de efetividade da anatásio foi 53 % menor que a do P-25. Ainda comentam que a anatásio é considerada um melhor fotocatalisador que o rutilo. Contudo, pesquisas reportam que o desempenho do rutilo pode ser igual ou maior ao da anatásio, dependendo do tipo de aplicação em que se esteja estudando.

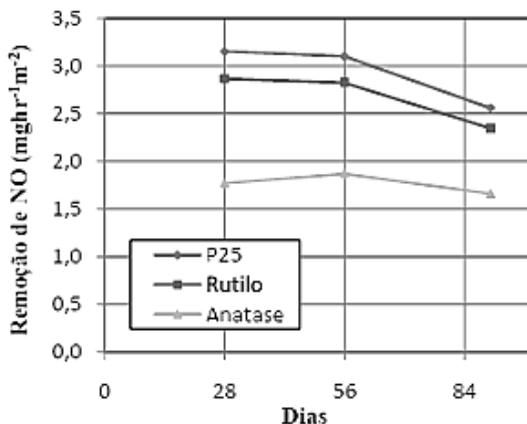


Figura 19 - Remoção de NO pela idade dos corpos de prova (POON e CHEUNG, 2007).

A pesquisa de Poon e Cheung (2007) relata, também, que o P-25 consiste numa mistura de anatásio e rutilo 80:20%. Esta forma do TiO_2 apresenta melhor efetividade fotocatalítica devido ao efeito sinérgico que resulta do contato das partículas de anatásio e rutilo. Desta forma, a transferência de elétrons é mais factível nestes aglomerantes, o que explicaria a alta atividade fotocatalítica do P-25.

Entretanto, poucos trabalhos publicados apresentam dados quantitativos sobre a durabilidade das superfícies com propriedades fotocatalíticas, sendo esse um dos gargalos para o maior desenvolvimento dessas técnicas (GUROL, 2006). Por ser um processo simples e natural, que depende apenas da excitação de elétrons pela radiação incidente e posterior liberação da energia de *band gap*, é de se esperar que não haja alteração de seu desempenho ao longo do tempo. Autores como Cassar (2004) e Vallée *et al.* (2004), confirmaram que não há redução da fotocatalise ao longo do tempo, porém, há contradições quanto à durabilidade do uso da técnica, trabalhos desenvolvidos por Poon e Cheung (2007) apresentaram resultados contrários.

2.4.6 Estabilidade do TiO_2 em H_2O

Quando nanopartículas são adicionadas em materiais à base de cimento, há um grande impacto nas propriedades no estado fresco e endurecido (SENF *et al.*; 2009), além disso, há uma forte tendência para

formação de aglomerados, devido ao seu tamanho ultrafino (SENFF *et al.*, 2010). Em geral, essas partículas possuem elevadas áreas superficiais, o que favorece a presença de grandes quantidades de átomos disponíveis para reação na superfície. As partículas nanométricas possuem até 50% dos átomos localizados na interface dos contornos de grãos (FUKUSHI, 2005; LIU, 2008).

Brouwers e Hüsken (2008), verificaram a influência da aplicação do TiO_2 na forma de pó seco ou em suspensão na água. O pó seco foi adicionado juntamente com a pasta, enquanto na suspensão, foi adicionado à água de amassamento. A incorporação do TiO_2 em pó seco apresentou problemas quanto a distribuição homogênea. Esta distribuição ineficiente do pó pode ser observada na Figura 20.

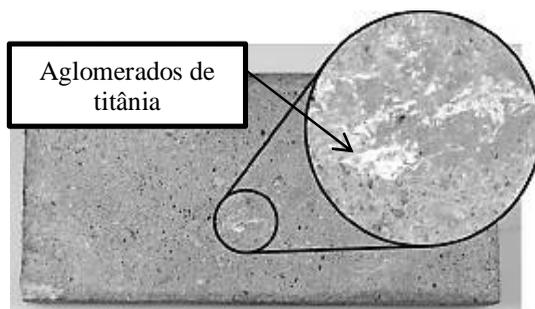


Figura 20 - Formação de aglomerados de titânia na superfície do bloco (BROUWER e HÜSKEN, 2008).

2.4.7 Fatores que influenciam a fotocatalise

2.4.7.1 Radiação UV-A

Um dos fatores que influenciam na eficiência do sistema de fotodegradação é a intensidade da radiação. À medida que aumenta a intensidade luminosa, a taxa de degradação do poluente também aumenta como ilustra a Figura 21 (HÜSKEN *et al.*, 2009).

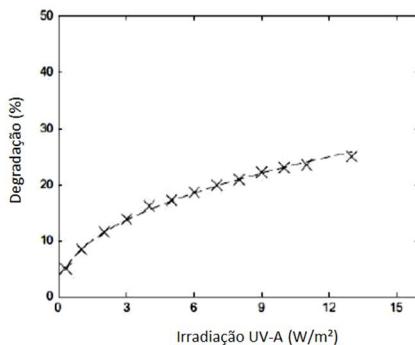


Figura 21 - Degradação x Radiação UV-A (HUSKEN *et al.*, 2009)

2.4.7.2 Umidade

De acordo com Beeldens (2008); Hüsken *et al.* (2009) e Melo (2012), quando valores elevados de umidade relativa são aplicados, o efeito hidrófilo à superfície prevalece em relação ao efeito oxidativo. As moléculas de água absorvidas pela superfície do catalisador previnem que as moléculas do poluente sejam adsorvidas à superfície, dificultando que reações com o TiO_2 aconteçam. A Figura 22 avalia a taxa de degradação alcançada em função da umidade relativa. Em contrapartida, Yu e Brouwers (2009), comentam que a água tem um papel importante na geração dos radicais hidroxila e que os resultados não mostraram uma competição entre as moléculas de água e as partículas de NO_x na superfície do bloco, mas sim aumento na degradação.

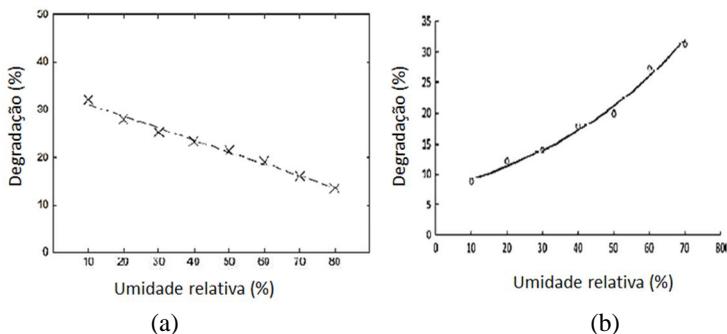


Figura 22 - Degradação x Umidade relativa: (a) HÜSKEN *et al.* (2009), (b) YU e BROUWERS (2009).

2.4.7.3 Vazão de gases

Conforme Hüsken *et al.* (2009) e Yu *et al.* (2009), com o aumento do fluxo, o tempo de contato do poluente com a superfície ativa da peça é diminuída e, conseqüentemente, a degradação é reduzida. Logo, para fluxos mais baixos, a um tempo de contato maior entre o poluente e a superfície ativa, aumentando assim a degradação (Figura 23 (a) e (b)).

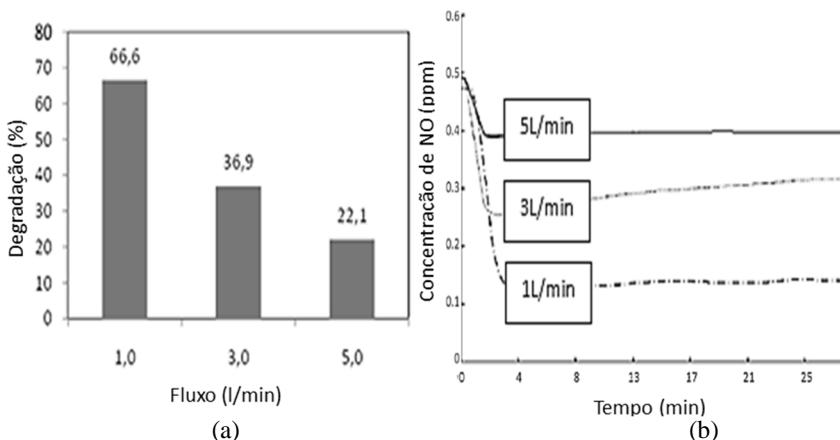


Figura 23 - Influência do fluxo na degradação de NO_x:
(a) HUSKEN *et al.* (2009), (b) YU *et al.* (2009)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esse trabalho foi realizado na Universidade Federal de Santa Catarina junto ao:

- Núcleo de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC), Departamento de Engenharia Civil (ECV);
- Laboratório de Pavimentação e Rodovias Verdes, Departamento de Engenharia Civil (ECV);
- Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC), Departamento de Engenharia Civil (ECV);
- Laboratório de Energia e Meio-Ambiente (LEMA), Departamento de Engenharia Química (EQA).
- Análises complementares foram feitas no SENAISC de Criciúma, Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (LDCM).

Na Figura 24 é apresentado o fluxograma das atividades realizadas neste projeto de pesquisa.

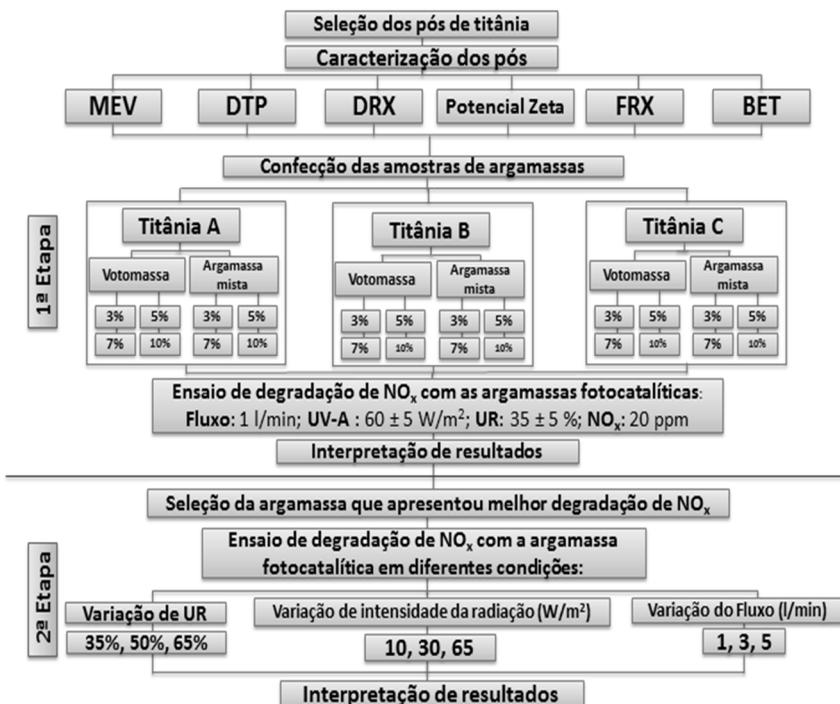


Figura 24 - Fluxograma de atividades

As atividades deste trabalho foram divididas em duas etapas. A primeira abrange todos os ensaios de caracterização das matérias primas com caráter eliminatório das titânias que não apresentarem efeito fotocatalítico. Para a confecção das amostras de argamassas foram selecionadas titânias dentre as que apresentaram degradação de NO_x. Nesta etapa são aplicados os ensaios com as amostras no seu estado fresco e endurecido após os 28 dias de cura. A segunda etapa abrange os ensaios realizados no aparato de fotocatalise com as variações nas condições de ensaio após 90 e 120 dias de cura das amostras de argamassa.

3.1.1 Seleção e caracterização física e química

Foram selecionadas amostras de TiO₂ comerciais na forma de pó em graus variáveis de pureza, granulometria e presença de fases para avaliar seu uso como carga ativa fotocatalítica em argamassas. As titânias selecionadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Fornecedores das titânias

Fornecedor	Origem	Código
Tronox	Alemanha	A-ZUOJ00133/36
Bandeirantes	Brasil	R902
Coremal	China	249270
Mc Química	Brasil	40
Crenox	Alemanha	8602
Degussa	Alemanha	P25
Nanostructured & Amorphous Materials	EUA	5480MR
Nanostructured & Amorphous Materials	EUA	5420HT
Nanostructured & Amorphous Materials	EUA	5485HT
Italcementi (cimento)	Itália	TX Active [®]

A identificação de fases anatásio/rutilo foi feita por difratometria de raios-X (Rigaku, Mini Flex 2-Desktop). As análises foram realizadas com as amostras na forma de pó, sendo as leituras com radiação K- α do cobre no intervalo 2θ /segundo de 10° à 80°.

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV, XL30 Philips) foi aplicada uma camada de material condutor (ouro) sobre as amostras fazendo-as superfícies condutoras.

Na análise de Potencial Zeta (Nano-Zetasizer, ZEN 3600, Malvern) as amostras foram dispersas para 1% em água num intervalo de pH de 3 a 9,5.

Para a análise de distribuição de tamanho de partícula (DTP, Nano-Zetasizer modelo ZEN 3600, Malvern) as amostras foram dispersas a 1% em água.

Na técnica de Brunauer, Emmett e Teller (BET, NOVA 1200e, Qantachrome) foi usada para determinar a área superficial dos pós.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX, Philips modelo PW 2400). Paralelamente foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação a 1000°C.

3.1.2 Ensaios de degradação de NO_x

O aparato de ensaio de fotocatalise (Figura 25 e Figura 26), disponível no Laboratório de Rodovias Verdes da UFSC, consiste em um dispositivo de medição de degradação de óxidos de nitrogênio (NO_x) como agente poluente, em ambiente controlado, através da leitura da diferença de concentração resultante do efeito fotocatalítico.



Figura 25 - Aparato fotocatalítico

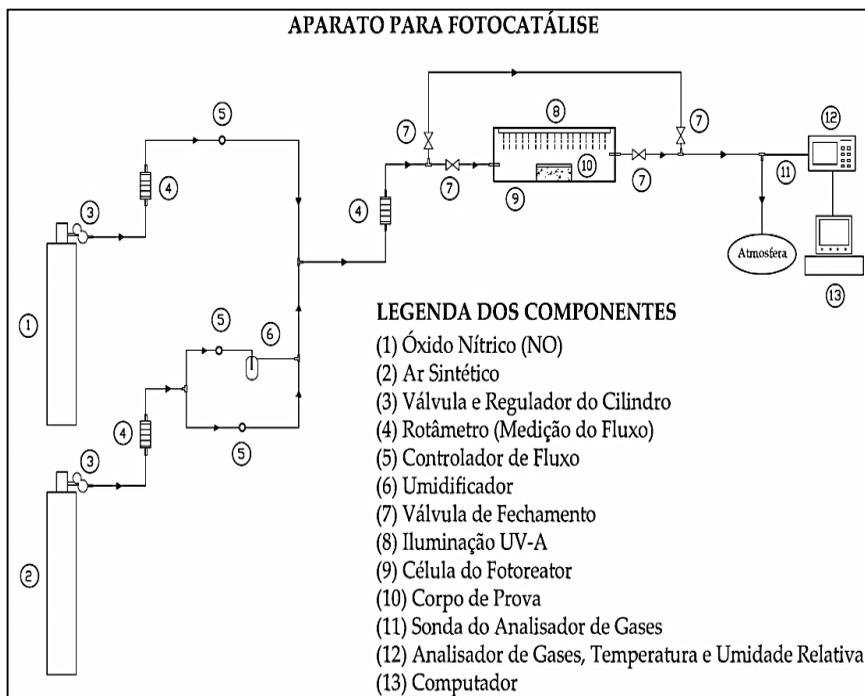


Figura 26 - Aparato de fotocatalíse (MELO, 2011).

O aparato conta com um sistema de gases composto por cilindros de ar sintético (79,5% de N_2 e 20,5% de O_2) e óxido nítrico (NO) com concentração de 500 ppm estabilizado em nitrogênio (N_2), com taxa de fluxo de 1l/min, controlados por rotômetros ao longo das tubulações, na parte superior encontram-se as lâmpadas (30W, comprimento de 90 cm, radiação UV-A λ de 315-400nm) conectadas a um reator dimerizável e este, a uma fonte de alimentação variável (0 a 10V). A aquisição dos dados é por parte de um analisador de NO_x acoplado à tubulação após a célula do fotoreator e conectado a um microcomputador (MELO, 2011). As medidas da degradação de NO_x foram obtidas por um analisador de NO_x , (Madur, GA-12) com resolução de 1 ppm, que faz a aquisição de dados a cada 2 segundos, que armazenados em um banco de dados em um microcomputador.

3.2 ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

3.2.1 Seleção, preparação e caracterização química e física.

As amostras foram divididas em dois grupos, as argamassas comerciais (Votomassa) e argamassas preparadas. A Votomassa Múltiplo Uso 5201, fornecida pelo Centro Técnico da Votorantim é pré-fabricada industrialmente, sendo necessário somente adicionar água pelo usuário no momento da sua utilização. Os componentes da Votomassa são descritos na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição em volume da argamassa Votorantim Múltiplo Uso 5201

Areia média de calcário	20,00%
Cimento CP II-F-32	17,00%
Areia fina de calcário	47,00%
Filler calcário	15,95%
Aditivo incorporador de ar	0,07%
Aditivo plastificante	0,40%

O cimento Portland do tipo II segundo a NBR 11578 (1991) pode sofrer adição de 6% até 10% de filler calcário. O valor mínimo de sua resistência à compressão, aos 28 dias de idade, deve ser de 32 MPa.

O incorporador de ar presente na argamassa é à base de lauril sulfato de sódio proporcionando melhor trabalhabilidade e durabilidade, o aditivo plastificante é do tipo metil-hidroxietilcelulose (MHEC) de acordo com a NBR 11768 (2011).

Para a produção das argamassas preparadas foi utilizado o Cimento Portland CP II Z-32 (Tabela 8), que é comumente utilizado no Brasil, cujo produto é normalizado pela NBR 11578 (1991). As características físicas e químicas do cimento utilizado nesta pesquisa foram obtidas junto a Votorantim Cimentos.

Tabela 8 - Propriedades do cimento CP II Z-32

	Propriedade	Votorantim	NBR 11578 (1991)
Características Químicas	Perda ao Fogo – PF (%)	5,43	6,50
	Óxido de Magnésio – MgO (%)	5,76	6,50
	Anidrido Sulfúrico – SO ₃ (%)	2,79	S/Def*
	Resíduo Insolúvel – RI (%)	11,2	S/Def*
	Equivalente Alcalino em Na ₂ O (%)	0,72	S/Def*
Características Físicas e Mecânicas	Área Específica Blaine (m ² /kg)	372	> 260
	Massa Específica (g/cm ³)	2,97	S/Def*
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,075 mm (%)	2,3	< 12
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,044 mm (%)	11,3	S/Def*
	Água da Pasta de Consistência Normal (%)	27,9	S/Def*
	Índice de Pega (min)	257	> 60
	Fim de Pega (min)	335	< 600
	Expansibilidade de Le Chatelier – A Quente (mm)	0,73	< 5
	Resistência à Compressão aos 3 dias (MPa)	24	> 10
	Resistência à Compressão aos 7 dias (MPa)	28,4	> 20
	Resistência à Compressão aos 28 dias (MPa)	35,8	> 32

* Sem Definição

Para a confecção das amostras de argamassas preparadas foi utilizada areia natural que segundo a NBR 7211 (2009) é classificada como média (zona 3). Como substrato foram utilizados blocos de concreto, com resistência a compressão de 6 MPa e 800cm² de área (20cm × 40cm), cedidos pela Toniolo Pré-Moldados. Tais blocos foram divididos ao meio no sentido longitudinal para criar duas superfícies de aplicação. Foi utilizado um gabarito de madeira revestido internamente com lâmina vinílica, conforme Figura 27, para facilitar a aplicação e garantir a espessura constante de 2 cm de argamassa conforme Figura 28.

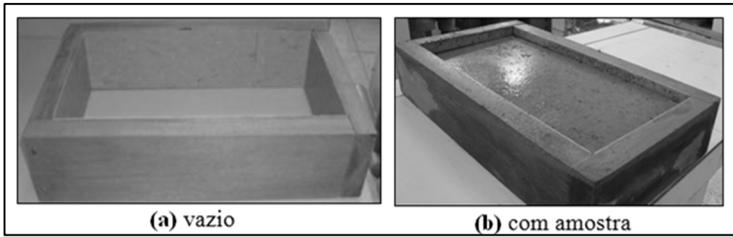


Figura 27 – Gabarito

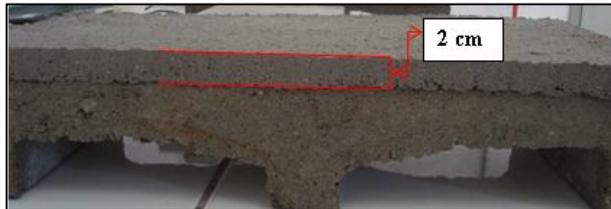


Figura 28 - Amostra com argamassa aplicada

Todas as amostras foram produzidas seguindo a NBR 7215 (1996) de confecção de argamassas. O roteiro utilizado é apresentado na Figura 29.

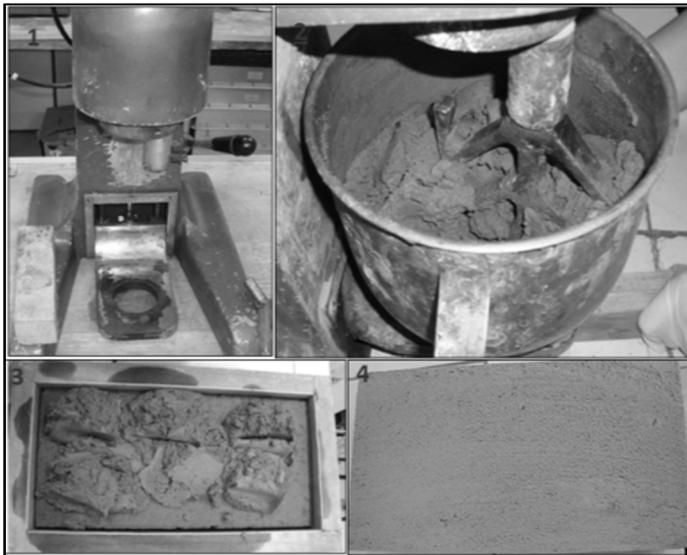


Figura 29 - Confeção das argamassas: 1 - Argamassadeira; 2 - mistura dos materiais; 3 - argamassa sendo moldada; 4 - amostra finalizada.

A argamassa de referência foi confeccionada com cimento Italcementi (Figura 30) por tratar-se de um cimento comercial e com reconhecida capacidade fotocatalítica, em uma composição que obtivesse ótima trabalhabilidade, que foi de 1: 2: 6: 1,892 (cimento: cal: areia: água). Este traço foi utilizado para a confecção das amostras de argamassas preparadas. Nestas amostras foi substituída a cal utilizada na amostra padrão por um aditivo plastificante comercialmente utilizado (aditivo 3246 Votorantim) nas devidas proporções a se alcançar o mesmo traço da argamassa referência.



Figura 30 - Argamassa com cimento Italcementi

Para a formulação das amostras foram adicionados às argamassas 3, 5, 7 e 10% de TiO_2 em relação à massa do cimento presente. A partir dessa etapa, foram utilizadas abreviações para a identificação dos corpos de prova (Tabela 9).

Tabela 9 - Nomenclatura dos corpos de prova

NOME	DESCRIÇÃO DA ARGAMASSA	NOME	DESCRIÇÃO DA ARGAMASSA
Votomassa		Argamassas preparadas	
DVT3	3% TiO_2 P25	DAT3	3% TiO_2 P25
DVT5	5% TiO_2 P25	DAT5	5% TiO_2 P25
DVT7	7% TiO_2 P25	DAT7	7% TiO_2 P25
DVT10	10% TiO_2 P25	DAT10	10% TiO_2 P25
CVT3	3% TiO_2 Crenox	CAT3	3% TiO_2 Crenox
CVT5	5% TiO_2 Crenox	CAT5	5% TiO_2 Crenox
CVT7	7% TiO_2 Crenox	CAT7	7% TiO_2 Crenox
CVT10	10% TiO_2 Crenox	CAT10	10% TiO_2 Crenox
NVT3	3% TiO_2 Nanoamor	NAT3	3% TiO_2 Nanoamor
NVT5	5% TiO_2 Nanoamor	NAT5	5% TiO_2 Nanoamor
NVT7	7% TiO_2 Nanoamor	NAT7	7% TiO_2 Nanoamor
NVT10	10% TiO_2 Nanoamor	NAT10	10% TiO_2 Nanoamor

As primeiras amostras a serem confeccionadas foram as DVT3 e DAT3, a partir das amostras DVT7 e DAT5 foi utilizado uma quantidade menor de material visando economia, como pode ser visualizada na Tabela 10 e Tabela 11.

Tabela 10 - Argamassas Votomassa

Amostra	Votomassa (g)	TiO₂ (g)	H₂O (g)
Degussa P25			
DVT3	2800	15	400
DVT5	2800	25	400
DVT7	2500	31,5	380
DVT10	2450	44,1	372,4
Crenox anatásio			
CVT3	2450	13	372,4
CVT5	2450	22	372,4
CVT7	2450	30	372,4
CVT10	2450	44,1	372,4
Nanoamor anatásio			
NVT3	2450	13	372,4
NVT5	2450	22	372,4
NVT7	2450	30	372,4
NVT10	2450	44,1	372,4

Tabela 11 - Argamassas preparadas

Amostra	Cimento (g)	Areia (g)	Plastificante (g)	H₂O (g)	TiO₂ (g)
Degussa P25					
DAT3	250	1500	62,5	187,5	7,5
DAT5	270	1620	67,5	202,5	13,5
DAT7	270	1620	67,5	202,5	18,9
DAT10	270	1620	67,5	202,5	27
Crenox Anatásio					
CAT3	270	1620	67,5	202,5	8,1
CAT5	270	1620	67,5	202,5	13,5
CAT7	270	1620	67,5	202,5	18,9
CAT10	270	1620	67,5	202,5	27
Nanoamor Anatásio					
NAT3	270	1620	67,5	202,5	8,1
NAT5	270	1620	67,5	202,5	13,5
NAT7	270	1620	67,5	202,5	18,9
NAT10	270	1620	67,5	202,5	27

Visando medir as possíveis diferenças de consistência e plasticidade resultantes da adição de titânia nas amostras, realizou-se o ensaio de consistência através da mesa de espalhamento (Flow table), conforme Figura 31. A consistência é a propriedade das argamassas no estado fresco que, sob a ação de cargas, possui maior ou menor facilidade de deformar-se, segundo a NBR 13276 (2002). A plasticidade é definida como a propriedade pela qual a argamassa tende a conservar-se deformada após a retirada das tensões de deformação (CARASEK, 2007).

O ensaio de consistência segue três etapas (NBR 7215, 1996):

- A argamassa é colocada dentro do molde metálico tronco cônico em três camadas sob golpes com um soquete padronizado, Figura 31(a);
- O molde é removido e a mesa é vibrada com golpes verticais, Figura 31(b);
- O diâmetro resultante do espalhamento é medido em duas direções ortogonais, Figura 31(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 31 – Ensaio de consistência de argamassas, (a), (b) e (c).

Para avaliar a textura da superfície das amostras de argamassas, foram realizados ensaios de “mancha de areia” segundo a ASTM E-965 (1999). O objetivo é verificar as diferentes superfícies, em função das diferentes texturas específicas, as reações fotocatalíticas podem apresentar variação de intensidade, pelo fato das amostras serem confeccionadas individual e manualmente suas superfícies específicas resultantes não são iguais. O ensaio consiste em espalhar areia, passante na peneira N° 60 e retida na N° 80 ASTM, sobre a superfície da amostra de argamassa através de movimentos circulares com um soquete padronizado. O diâmetro da mancha é medido em quatro direções ortogonais. As amostras são de reduzida dimensão (20x40 cm), em relação às amostras do ensaio de pavimentação, portanto, reduziu-se o volume de areia de 25cm³ para 10cm³. A altura resultante da mancha de areia, Figura 32, foi calculada pela Equação 8:

$$HS = \frac{4V}{D^2\pi} \quad (8)$$

Onde:

HS = Altura da mancha de areia, em mm;

V = Volume de areia 10cm³;

D = Diâmetro médio do círculo de areia em mm.

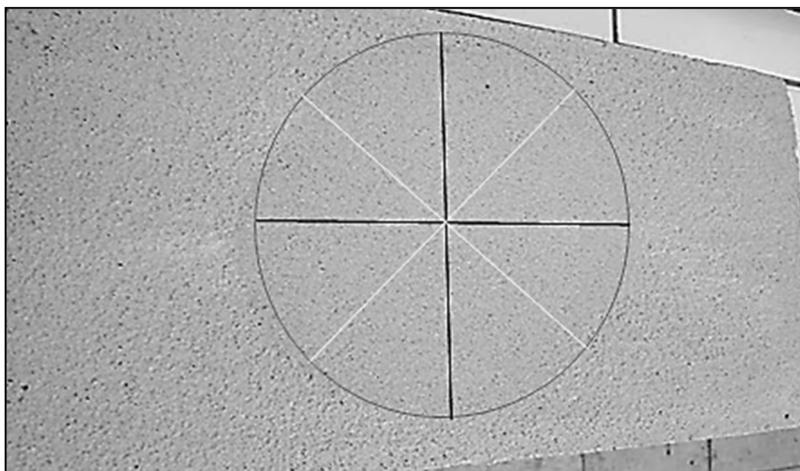


Figura 32 – Mancha de areia na superfície da amostra

Os valores de altura de mancha de areia (HS) são apresentados na Tabela 12 segundo a ASTM.

Tabela 12– Rugosidade da superfície

Profundidade Média (mm)	Textura superficial
HS < 0,20	Muito Fina ou Muito Fechada
0,20 < 0,40	Fina ou Fechada
0,40 < HS < 0,80	Média
0,80 < HS < 1,20	Grosseira ou Aberta
HS > 1,20	Muito grosseira ou Aberta

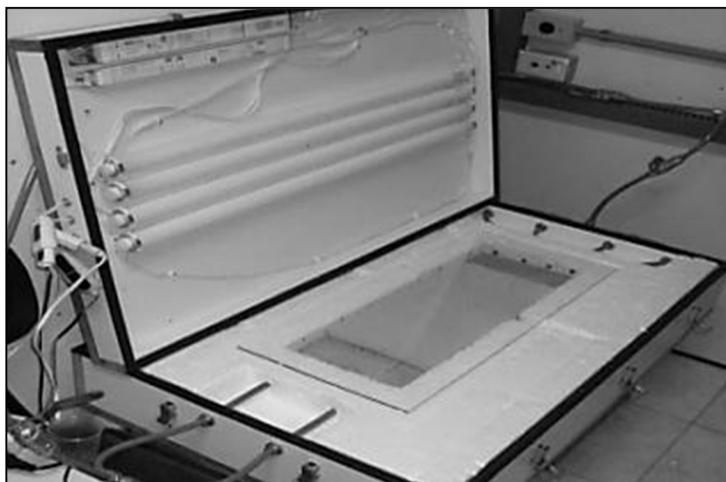
Limites sugeridos: HS Profundidade Média $0,60 \text{ mm} < \text{HS} < 1,20 \text{ mm}$

3.2.2 Ensaio de degradação de NO_x

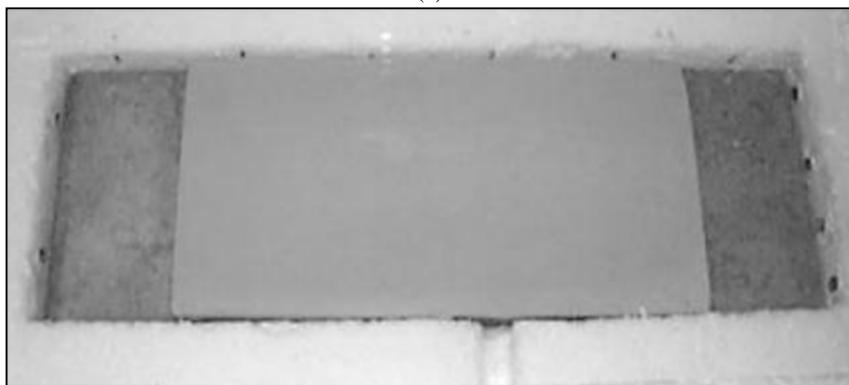
Após cura em câmara úmida durante 5 dias e armazenamento em sala climatizada até ao 28º dia, as amostras foram dispostas no aparato de fotocatalise, conforme Figura 33, sob as seguintes condições:

- Fluxo: 1 l/min
- UV-A (λ 315-400 nm): $60 \pm 5 \text{ W/m}^2$;
- Umidade relativa: $35 \pm 5 \%$;
- Concentração inicial de NO_x : 20 ppm, (MELO, 2011);
- Tempo de ensaio: 30 min com radiação UV-A, (MELO, 2011).

Adotou-se uma concentração 20 ppm de NO_x , considerado a sensibilidade de medida do aparato.



(a)



(b)

Figura 33 – Ensaio de fotocatalisação com argamassas fotocatalíticas, (a) aparato fotocatalítico e (b) amostra.

O ensaio consiste em depositar uma amostra de argamassa fotocatalítica dentro da célula do aparato. Em seguida, é acionada uma vazão de gases para o interior da câmara onde ocorre a fotocatalise induzida pela radiação UV-A fornecida pelas lâmpadas especiais que degradam as moléculas de NO/NO_x . O ensaio ocorre em três estágios: estabilização do fluxo NO_x ; acionamento da radiação UV-A e desligamento da radiação (Figura 34):

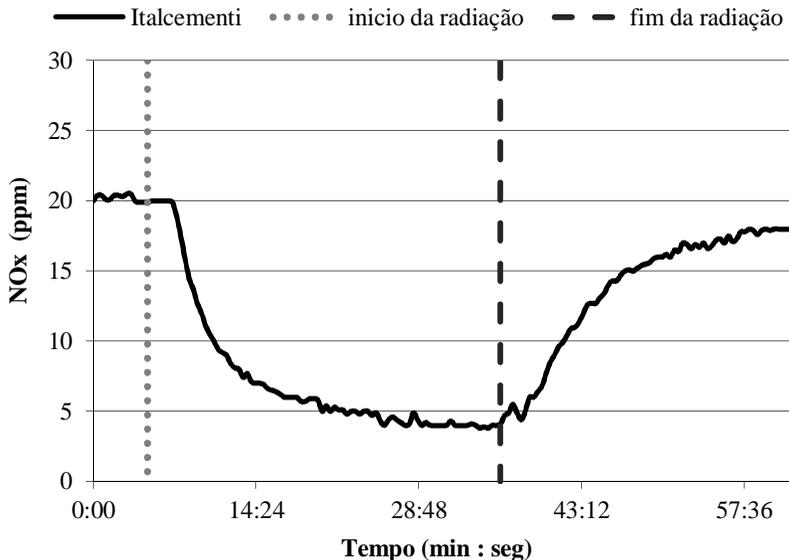


Figura 34 – Gráfico característico do ensaio de degradação de NO_x de argamassas com adição de TiO_2

No primeiro estágio, durante os primeiros 5 min, é disposto um fluxo de gás dentro do aparato sem radiação. No segundo estágio, durante os próximos 30 min, é fornecida radiação UV-A. No terceiro estágio, é suspensa a radiação UV-A até que se retome a concentração inicial do fluxo de gases (MELO, 2011).

Posteriormente, foram simuladas as principais variáveis (umidade relativa e radiação UV-A) e avaliada a sua influência no ensaio e degradação de NO_x . (HÜSKEN *et al*, 2009; MELO, 2011). Para a verificação da intensidade de radiação, foi utilizado um luxímetro digital, exposto à radiação dentro do aparato. Para a detecção de umidade relativa, foi utilizado um termo-higrômetro digital com sonda anexa ao aparelho, sendo verificada a umidade relativa online no ensaio de degradação de NO_x .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PÓS DE TITÂNIA

4.1.1 Caracterização química e física

A análise química dos pós utilizados foi determinada por fluorescência de raios-X, cujos resultados são apresentados na Tabela 13, expressos em óxidos.

Tabela 13 - Composição química das titânias

Composição (% em massa)									
Substâncias	Tronox	Coremal	Crenox	Nanoamor Anatásio	Bandeirantes	Mc Química	Nanoamor Rutilo	Degussa P25	Nanoamor A/R
Al₂O₃	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	4,6	2,7	<0,1	<0,1	<0,1
CaO	<0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,2
Fe₂O₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
K₂O	0,2	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
MgO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MnO	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Na₂O	0,1	0,1	3,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
P₂O₅	0,4	0,1	0,4	0,1	<0,1	0,2	<0,1	<0,1	0,3
SiO₂	<0,1	0,1	10,7	<0,1	0,6	1,7	<0,1	<0,1	<0,1
TiO₂	98,5	98,2	78,3	96,2	92,9	94,2	93,5	97,8	97,8
BaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	0
CO₂O₃ Cr₂O₃ PbO SrO ZnO ZrO₂+HfO₂	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Perda Fogo	0,4	<0,4	7,1	3,2	1,3	0,7	6,1	1,9	0,9

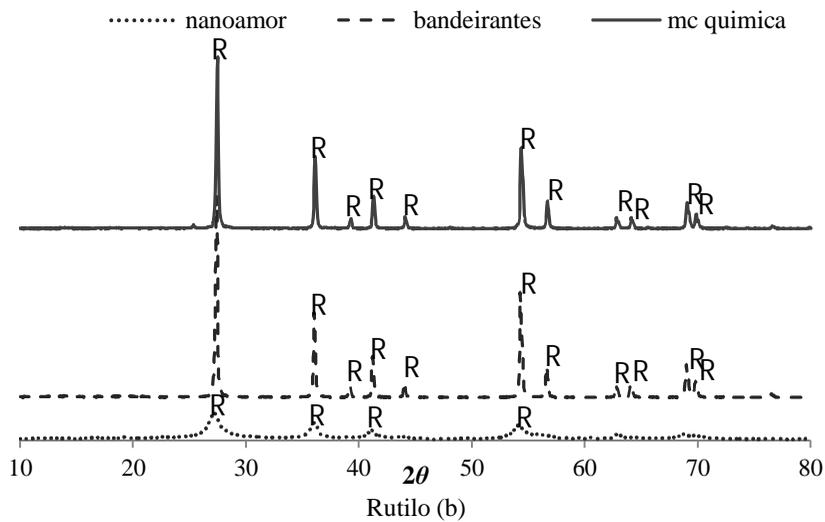
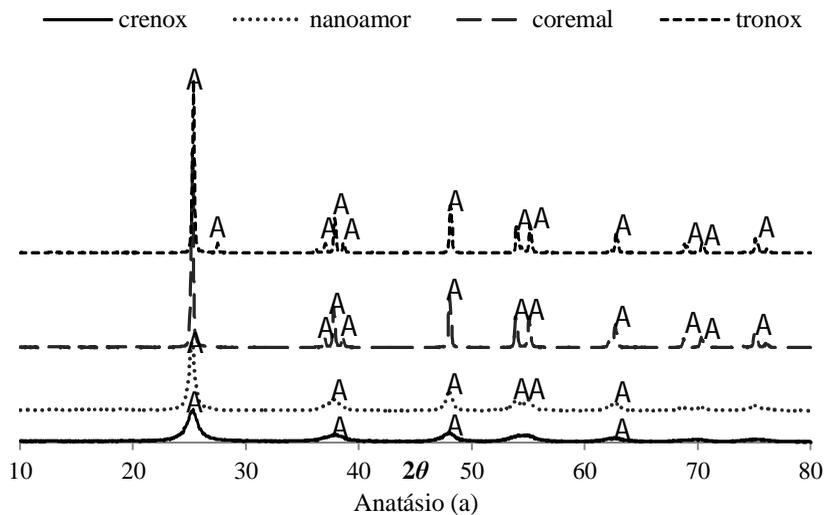
As amostras apresentaram como constituinte principal o TiO_2 com teores acima dos 93%, com exceção da amostra A3, que tem SiO_2 e Na_2O , como constituintes secundários. A análise de FRX foi feita também para o cimento fotocatalítico e um cimento branco comercial, para efeito comparativo (Tabela 14).

Tabela 14– Composição química Italcementi e cimento branco comum

Elementos	(%)	
	Italcementi	Votorantim
Al_2O_3	2,7	2,0
CaO	58,9	63,4
Fe_2O_3	0,2	0,1
K_2O	0,1	0,1
MgO	1,4	0,4
MnO	<0,1	<0,1
Na_2O	0,6	0,1
P_2O_5	0,1	0,1
SiO_2	17,9	21,2
TiO_2	2,5	0,1
B_2O_3	0	0
Li_2O	0	0
BaO	0,2	0,1
CO_2O_3 Cr_2O_3 PbO SrO ZnO $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$	<0,1	<0,1
Perda Fogo	10,4	7,8

Observa-se na Tabela 14 o teor de TiO_2 (2,51%) que é capaz de conferir propriedades fotocatalíticas ao Italcementi (MAGGOS *et al*, 2008). Já o cimento branco comum apresentou uma quantidade de TiO_2 de 0,06% NBR 1298 (1993), o que justifica a sua inércia fotocatalítica.

Na Figura 35 observam-se difratogramas nos quais é possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras gerados nos ensaios de DRX.



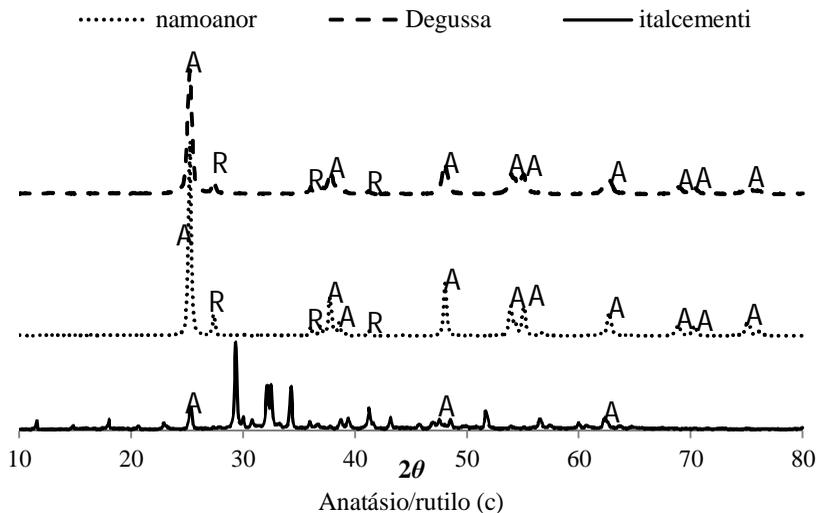


Figura 35 - Difratogramas dos pós de nanotitânia:

a(Tronox, Coremal, Crenox, Nanoamor anatásio); b(Bandeirantes, MC Química, Nanoamor Rutilo); c(Degussa P25, Nanoamor Rutilo e cimento Italcementi)

Na Tabela 15 apresentam-se as fases cristalinas detectadas das amostras de titânias ensaiadas no DRX.

Tabela 15- Fases cristalinas identificadas nas amostras

Identificação	Fornecedor	Anatásio	Rutilo
A1	Tronox	x	
A2	Coremal	x	
A3	Crenox	x	
A4	Nanostructured & Amorphous Materials	x	
AR1	Degussa	x	x
AR2	Nanostructured & Amorphous Materials	x	x
I	Italcementi (cimento)	x	
R1	Bandeirantes		x
R2	Mc Química		x
R3	Nanostructured & Amorphous Materials		x

Pela Tabela 15 é possível identificar que as amostras A1, A2, A3 e A4 apresentam exclusivamente a fase anatásio, nas amostras R1, R2 e R3, exclusivamente a fase rutilo. As amostras AR1 e AR2 são compostas por duas fases, anatásio e rutilo. O cimento Italcementi (I) tem um difratograma

diversificado, visto que é composto de várias fases cristalinas, dentre as quais, encontra-se o TiO_2 na fase anatásio. A anatásio é a forma estável a baixa temperatura enquanto o rutilo é a forma dominante a alta temperatura. A menor densidade da anatásio em comparação com a do rutilo origina diferenças significativas em várias propriedades físicas (REGO, 2008).

As Figuras 36 a 45 apresentam as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica MEV das amostras de TiO_2 utilizadas nesta pesquisa.

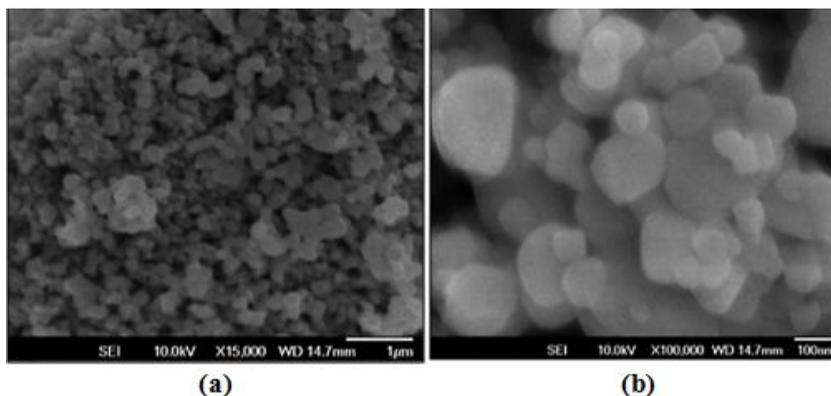


Figura 36 – Micrografia MEV de TiO_2 Tronox (A1); (a): 15.000x, (b): 100.000x

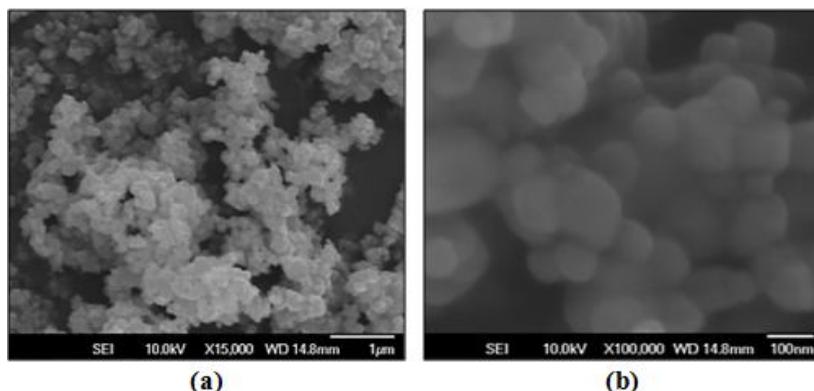


Figura 37 - Micrografia MEV de TiO_2 Coremal (A2); (a): 15.000x, (b): 100.000x

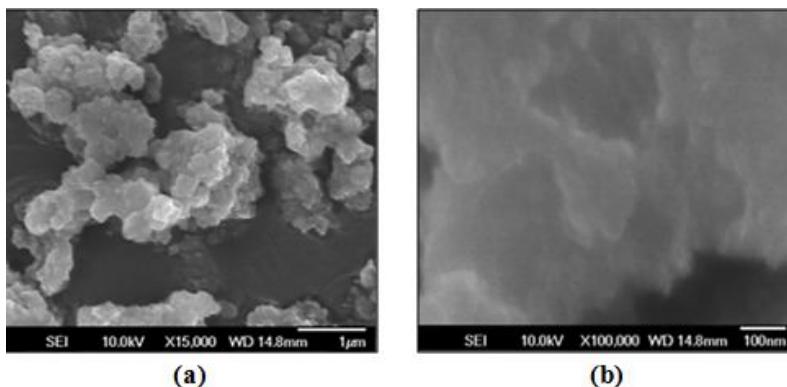


Figura 38 – Micrografia MEV de TiO₂ Crenox (A3); (a): 15.000x, (b): 100.000x

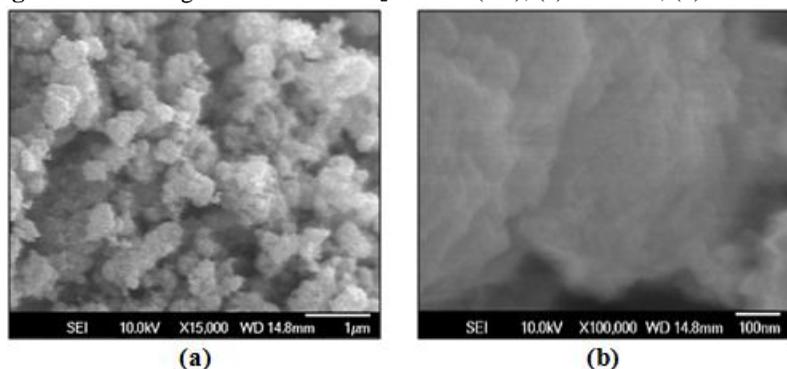


Figura 39 – Micrografia MEV de TiO₂ Nanoamor Anatásio (A4); (a): 15.000x, (b): 100.000x

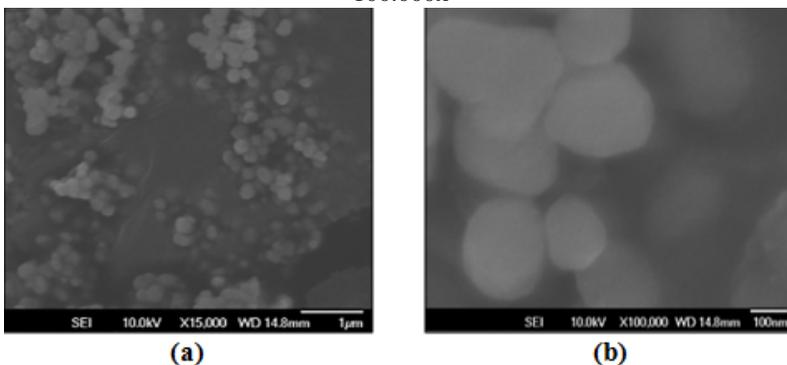
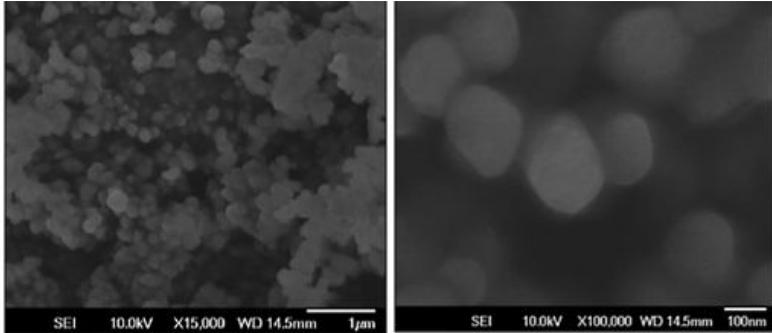
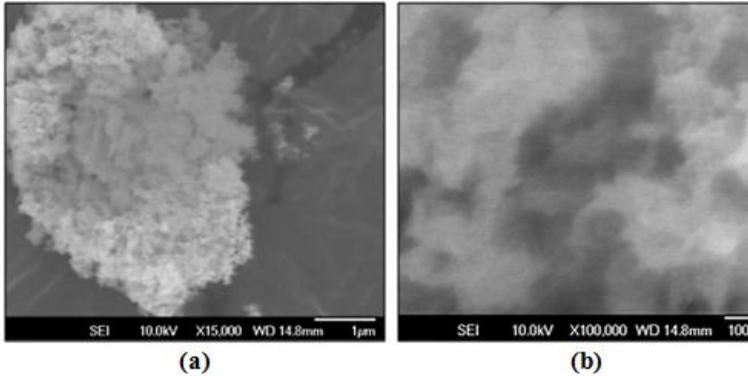


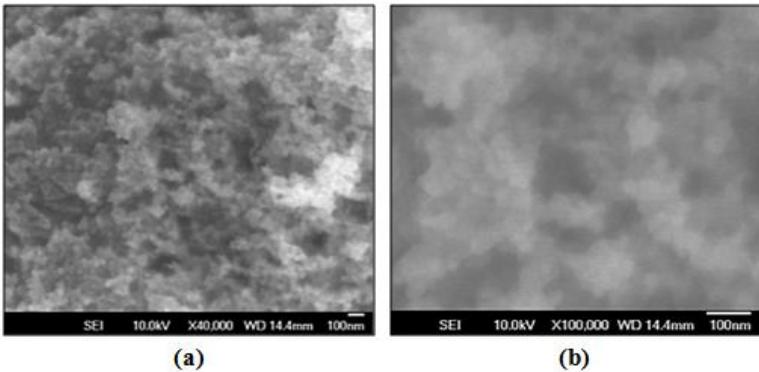
Figura 40 – Micrografia MEV de TiO₂ Bandeirantes (R1); (a): 15.000x, (b): 100.000x



(a) **(b)**
Figura 41 - Micrografia MEV de TiO₂ Mc Química (R2); (a): 15.000x, (b): 100.000x



(a) **(b)**
Figura 42 - Micrografia MEV de TiO₂ Nanoamor Rutilo (R3); (a): 15.000x, (b): 100.000x



(a) **(b)**
Figura 43 - Micrografia MEV de TiO₂ P25 (AR1); (a): 40.000x, (b): 100.000x

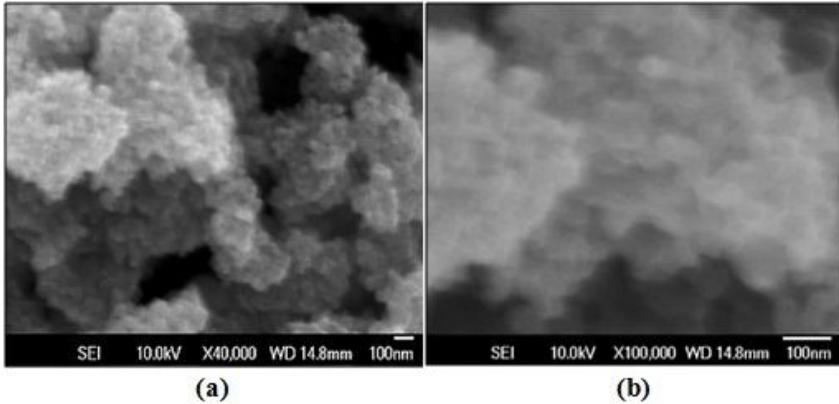


Figura 44 – Micrografia MEV de TiO₂ Nanoamor Anatásio\Rutilo (AR2); (a): 40.000x, (b): 100.000x

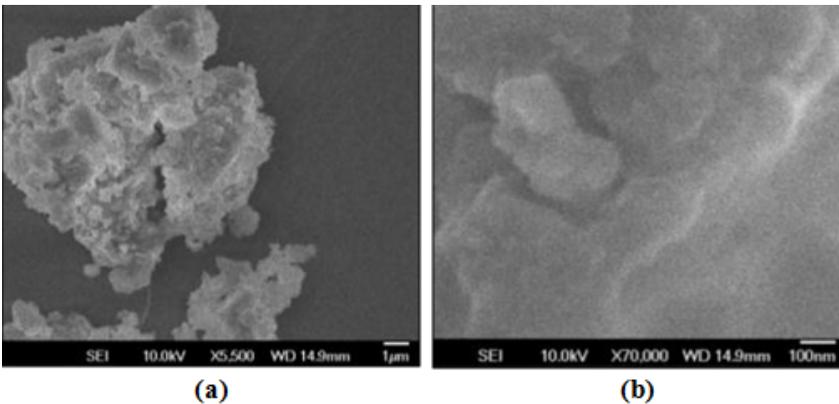
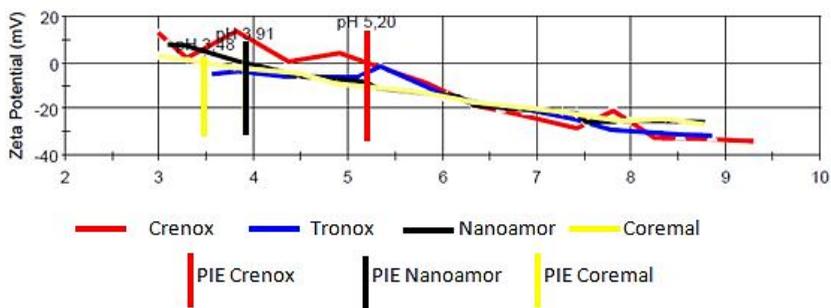


Figura 45 – Micrografia MEV do cimento Italcementi (I); (a): 5.500x, (b): 70.000x

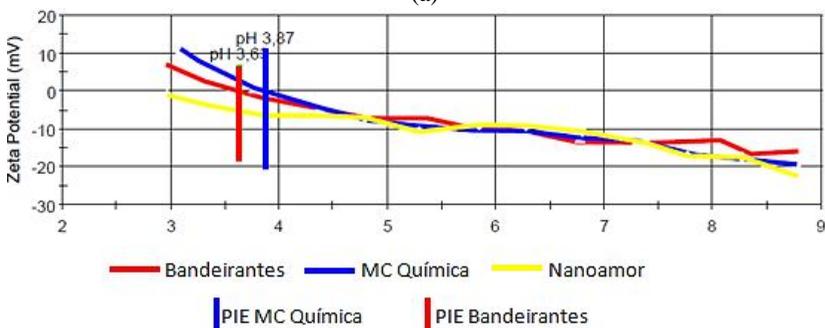
Nota-se pelas micrografias que são pós submicrométricos com alta tendência à aglomeração. É possível perceber que as partículas tendem a um formato esférico, porém, por sua aglomeração, não apresentam forma bem definida, também é possível perceber nas micrografias que as amostras contêm partículas com menos de 100nm. Já nas micrografias do Italcementi, visualiza-se que o material apresenta um formato não regular, isso se deve ao processo de moagem do cimento que de dá via moinho de bolas.

Na Figura 46 observam-se os gráficos do ensaio de potencial zeta das amostras (PZ) das amostras de titânia e de cimento fotocatalítico. O pH

correspondente ao ponto isoelétrico (PIE) pode ser observado na maioria das amostras, na faixa de pH ácido, oscilando entre 3,5 a 5,2. Exceções a esta regra apresentaram os pós AR1 e AR2, com PIE na faixa de pH de 7 a 7,2 (neutro ou ligeiramente básico). Alguns pós (A1, R3, I) não apresentaram transição caracterizada por um PIE, situando-se na faixa de pH avaliada na região de carga superficial negativa (potencial zeta negativo). Tais diferenças são definidas às características superficiais decorrentes dos distintos tratamentos físicos e químicos aos quais são submetidos os pós durante seu processo de fabricação.



(a)



(b)

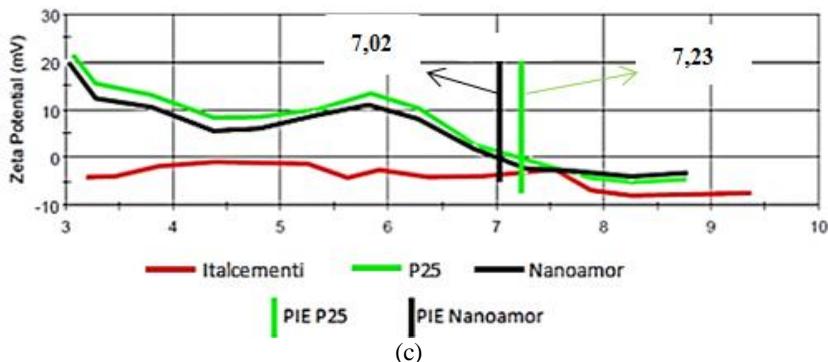


Figura 46 - Potencial Zeta X pH: (a) A1 Tronox , A2 Coremal, A3 Crenox, A4 Nanoamor; (b) R1 Bandeirantes, R2 Mc Química, R3 Nanoamor; (c) AR1 Degussa, AR2 Nanoamor, I Italcementi.

Valores de pH correspondentes ao PIE são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - PIE titânias

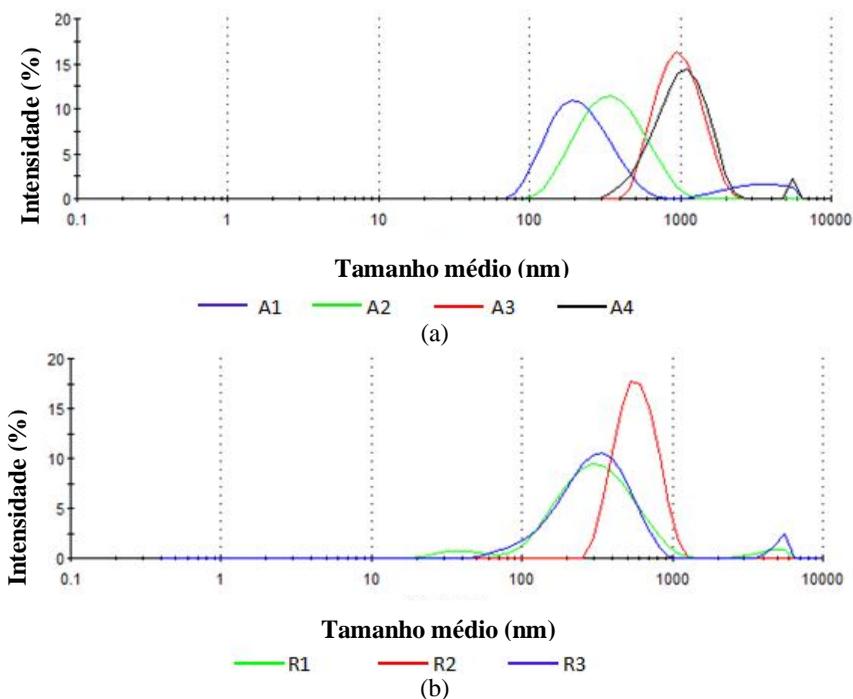
Amostra	PIE (pH)
A1	-
A2	3,48
A3	5,2
A4	3,91
R1	3,62
R2	3,87
R3	-
AR1	7,23
AR2	7,02

Nota-se pela Figura 46(a) que a amostra A1 não apresentou PIE na faixa de pH ensaiado, entretanto, é possível que o seu PIE encontre-se abaixo do pH 3, além disso, verifica-se uma crescente repulsão eletrostática a medida que se aumenta o pH da solução. Para as amostras A2 e A4 o PIE é no pH 3,48 e 3,91, respectivamente, também havendo um aumento na repulsão com o aumento de pH, já a amostra A3, apresentou um PIE no pH 5,2, que pode ser atribuído a impurezas que representam 25% da amostra, com o aumento do pH, assemelha-se às outras amostras de anatásio, correspondendo à uma crescente repulsão.

Na Figura 46(b) observa-se que as amostras R1 e R2 apresentaram um PIE no pH 3,63 e 3,87, respectivamente, com o aumento de pH o potencial zeta aumenta tendendo à uma estabilização da suspensão. Já a amostra R3 não apresentou PIE na faixa de pH ensaiado, porém, o PIE pode estar localizado abaixo do pH 3, com o aumento de pH, é possível verificar o aumento no valor de PZ, tendendo a uma maior repulsão e estabilização das partículas.

Na Figura 46(c) as amostras AR1 e AR2 apresentam PIE no pH 7,23 e 7,02, respectivamente, em ambos os casos, trata-se de mistura de fases (anatásio e rutilo). Já a amostra Italcementi (I) não apresenta PIE definido na faixa de pH ensaiado, neste caso não é possível prever onde o PIE se encontra quando mais de uma fase sólida está presente, é muito difícil encontrar um valor de pH no qual todas as partículas estão carregadas com mesma carga o suficiente para evitar aglomeração. (CESARANO, 1988 & PASHLEY, 2004).

A distribuição de tamanho de partícula dos pós de titânia pode ser avaliada através dos gráficos da Figura 47.



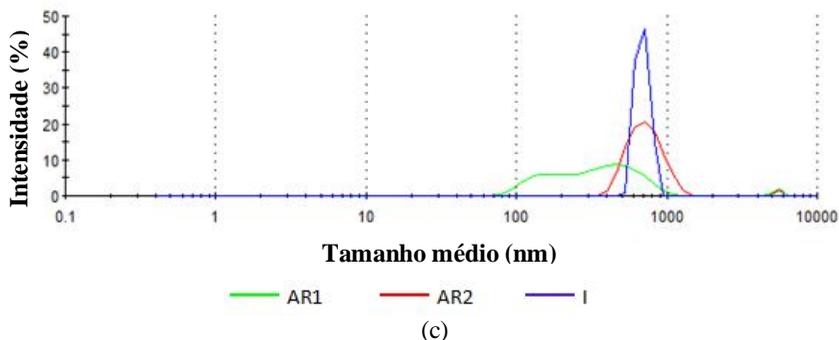


Figura 47 - Distribuição do tamanho de partículas dos pós de nanotitânia: (a): A1, A2, A3, A4; (b) R1, R2, R3; (c) AR1, AR2, I.

A Tabela 17 apresenta os tamanhos médios de partículas.

Tabela 17– Tamanho médio de partículas.

Identificação	Tamanho médio
A1	222,9 nm
A2	297,7 nm
A3	923,9 nm
A4	1,275 μ m
AR1	316,1 nm
AR2	821,2 nm
I	2,5 μ m
R1	247,9 nm
R2	717 nm
R3	288,7 nm

Partículas suspensas em meio líquido tendem a aglomerar-se devido à atuação da força de Van der Waals (Figura 48) (REED, 1995). Como observado anteriormente, os pós são partículas nanométricas com alta tendência à aglomeração, que podem corresponder a grânulos. Somente controle de pH e cargas eletrostáticas não é possível obter uma dispersão estável de partículas, sendo necessária a utilização de ultra-som, agitação e/ou de dispersantes para promover também a repulsão estérica (SOARES, 2009). Isso pode ser percebido pelo ensaio de DTP realizado, nos quais os

valores encontrados não se relacionam com ensaios anteriores de MEV, onde é possível identificar partículas menores que 100 nm.

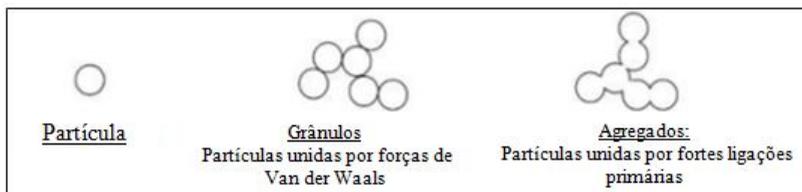


Figura 48 - Possíveis estados de pós cerâmicos.
(JIANG, 2009).

Na Tabela 18 são apresentados os valores de superfície específica das titânias avaliadas.

Tabela 18 – Superfície específica dos pós de titânia

Identificação	BET (m²/g)
A1	70,2
A2	146,9
A3	250,0
A4	220,0
AR1	50,0
AR2	30,0
R1	150,3
R2	130,1
R3	160,0

Partículas nanométricas apresentam grande área superficial. Porém, os valores encontrados de BET não podem ser diretamente correlacionados com os de tamanho de partícula, pelo fato das partículas estarem na forma de grânulos e/ou aglomerados. Os valores de área superficial, em sua maioria superiores a 100m²/g atestam uma tendência à alta reatividade.

4.2 ARGAMASSAS

4.2.1 Caracterização química e física

A granulometria da areia utilizada para a preparação das argamassas fotocatalíticas é apresentada na Tabela 19 e na Figura 49.

Tabela 19 - Valores retidos e acumulados da granulometria da areia

Peneiras (mm)	Amostra 1	Amostra 2	Média % Ret. Acum.	Limites inferiores		Limites superiores	
	% retida acumulada	% retida acumulada		Zona utilizável	Zona ótima	Zona ótima	Zona utilizável
6,3	0,0	0,0	0	0	0	0	7
4,8	0,8	1,3	1	0	0	5	10
2,4	8,35	8,3	8	0	10	20	25
1,2	30,47	30,3	30	5	20	30	50
0,6	45,44	45,7	46	15	35	55	70
0,3	63,44	63,8	64	50	65	85	95
0,15	86,93	87,4	87	85	90	95	100
	100,0	100,0	100				

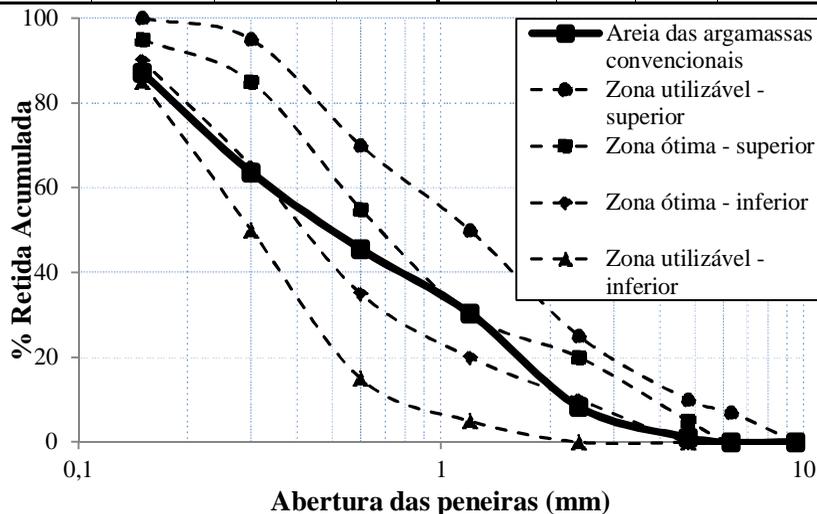
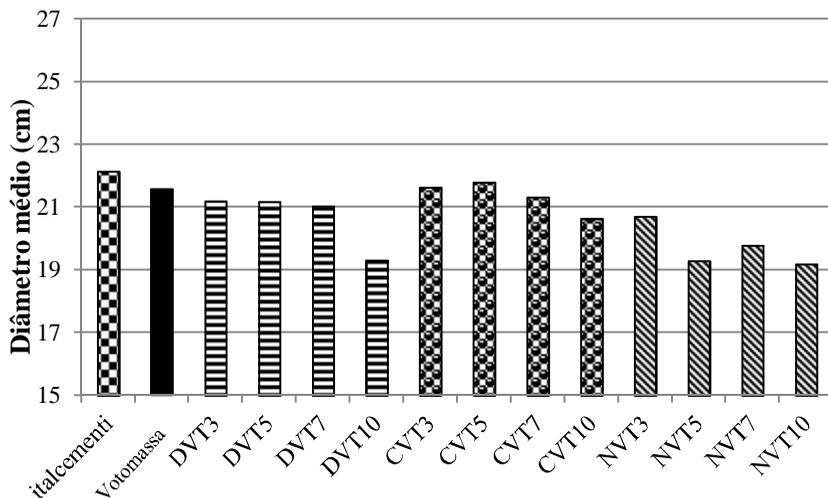


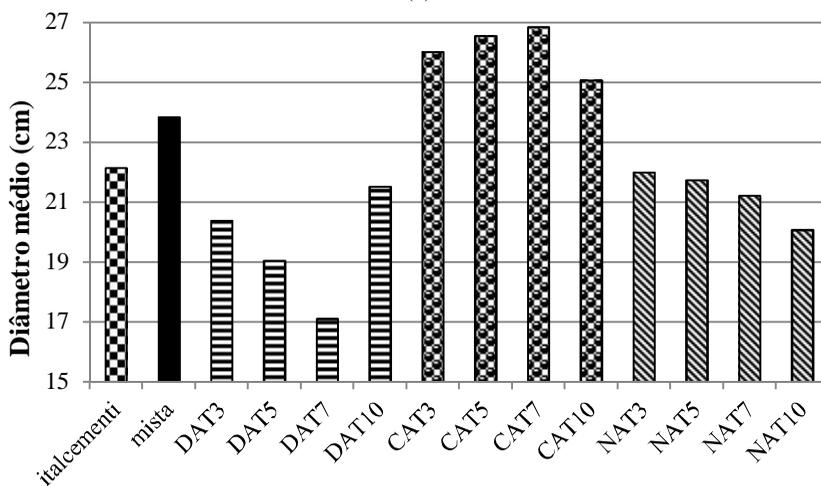
Figura 49 - Granulometria da areia natural

De acordo com a Figura 49, a granulometria da areia utilizada nas amostras de argamassa preparada encontra-se dentro dos limites estipulados pela NBR 7211 (2009), correspondendo a uma areia de tamanho médio.

A Figura 50 e Tabela 20 apresentam o espalhamento das amostras de argamassas utilizadas nesta pesquisa.



(a)



(b)

Figura 50 – Diâmetro médio de espalhamento: (a) Votomassa; (b) preparadas

Tabela 20 - Espalhamento das argamassas

AMOSTRA	Espalhamento médio (cm)	AMOSTRA	Espalhamento médio (cm)
Italcementi	22,14	NVT10	19,18
Votomassa	21,58	DAT3	20,39
Preparada	23,85	DAT5	19,04
DVT3	21,20	DAT7	17,10
DVT5	21,18	DAT10	21,52
DVT7	21,04	CAT3	26,02
DVT10	19,31	CAT5	26,55
CVT3	21,63	CAT7	26,85
CVT5	21,80	CAT10	25,07
CVT7	21,32	NAT3	22,00
CVT10	20,63	NAT5	21,73
NVT3	20,70	NAT7	21,22
NVT5	19,28	NAT10	20,07
NVT7	19,78		

É possível perceber a influência da adição de dióxido de titânio nas misturas realizadas. Considerando a amostra sem adição de titânia como referência, os menores valores de espalhamento foram das amostras com 10% de adição, devido à adsorção de moléculas de água necessária para o amassamento das argamassas pelas partículas de titânia.

No caso das argamassas preparadas, o referencial é a amostra Italcementi. Neste caso, verifica-se uma grande dispersão de valores na consistência das argamassas preparadas. A argamassa com a titânia P25 apresentou menores valores de espalhamento não seguindo a tendência para valores de espalhamento com maiores quantidades de titânia incorporada. Já as amostras com a titânia Crenox, resultaram em um espalhamento muito superior a referência, porque a titânia adicionada apresenta alta superfície específica tendendo à formação de aglomerados de titânia, adsorvendo menos água de amassamento. Já as amostras com titânia Nanoamor, apresentaram um espalhamento intermediário à Crenox e à P25, assim, a grosso modo, pode-se relacionar a influência da titânia incorporada às argamassas, às suas respectivas áreas superficiais.

4.2.2 Ensaios de degradação de NO_x

Na Figura 51 é apresentado o resultado de degradação de NO_x do Italcementi obtido em ensaio no aparato de fotocatalise nas condições estipuladas.

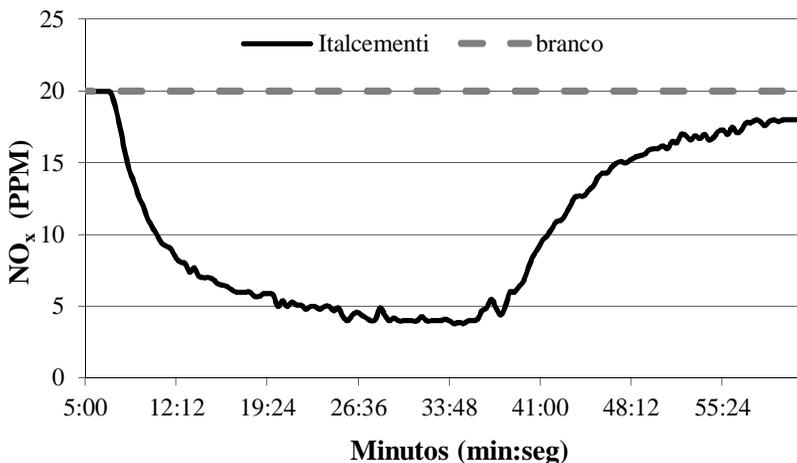


Figura 51– Degradação de NO_x da amostra de argamassa com Italcementi

Pode-se verificar que a amostra “branco” (sem adição de titânia) não apresentou atividade fotocatalítica, já o Italcementi na argamassa mostrou-se muito efetivo, consumindo 16 dos 20 ppm de NO_x utilizados no fluxo durante a exposição ao UV-A na câmara. Esse valor representa 80% de degradação de NO_x nas condições ensaiadas. 23,52 mg/h/m² de acordo com a seguinte equação (MELO & TRICHÊS, 2012).

$$NO_x \text{ [mg/h/m}^2\text{]} = \frac{(NO_x \cdot P \cdot M \cdot V)}{(8131,4 \cdot T \cdot A)} \quad (9)$$

Onde:

NO_x: degradação máxima em ppm

P: Pressão (Pa)

M: concentração molar (g/mol)

V: Vazão (m³/h)

T: Temperatura (K)

A: Área (m²)

Na Figura 52 é apresentado o gráfico de degradação de NO_x com as amostras produzidas de Votomassa e adição de titânia da marca Crenox.

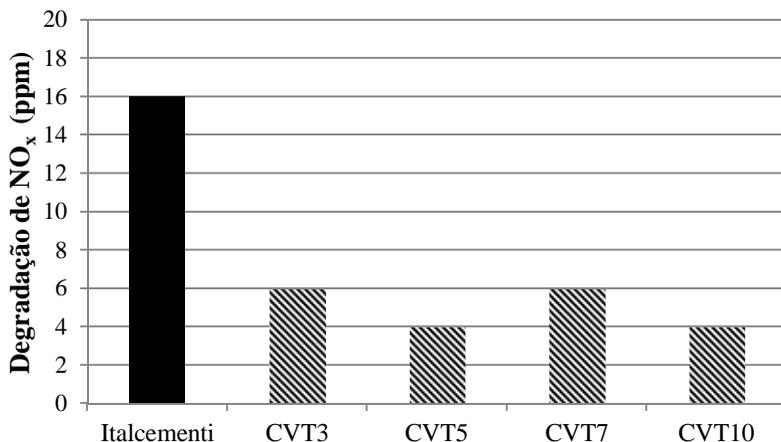


Figura 52 – Degradação de NO_x com Votomassa e Crenox

Os diferentes teores de titânia resultaram em diferença pouco significativa comparada ao Italcementi. As amostras com teores 3, 5, 7 e 10% de titânia apresentaram desempenhos muito próximos, sendo a amostra de com menor quantidade de dióxido de titânio a que apresenta melhor relação custo/benefício (POON e CHEUNG, 2007). Os resultados alcançados, (6 ppm) com a CVT3, representam 30% do consumo de NO_x do fluxo gasoso, muito inferior aos dos 80% de consumo de NO_x obtidos com a amostra Italcementi. Isso pode ser atribuído à aglomeração e segregação de partículas de titânia comprometendo a fotocatalise da peça.

Na Tabela 21 são apresentados os valores de degradação de todas as amostras de argamassa de revestimento confeccionadas com Votomassa, com adição de dióxido de titânio na fase anatásio da marca Crenox.

Tabela 21- Valores de degradação de NO_x das argamassas com Votomassa + TiO₂ Crenox

Tipo de TiO ₂	TiO ₂ adicionado (%)	Degradação de NO _x (ppm)	Degradação de NO _x (mg/h/m ²)
Anatásio	3	6	8,82
	5	4	5,88
	7	6	8,82
	10	4	5,88
Italcementi	2,6	16	23,52

Os valores de degradação de NO_x estão relacionados com a elevada superfície específica do dióxido de titânio, (250 m²/g) portanto a alta tendência à aglomeração, que pode eventualmente obstruir parte da superfície em potencial para a fotocatalise. Além disso, a titânia Crenox tem um teor de impurezas mais elevado que as demais testadas, que corresponde a uma quantidade disponível de titânia relativamente menor para uma determinada quantidade adicionada na argamassa.

Na Figura 53 é apresentado o gráfico de degradação de NO_x com amostras de Votomassa e titânia P25.

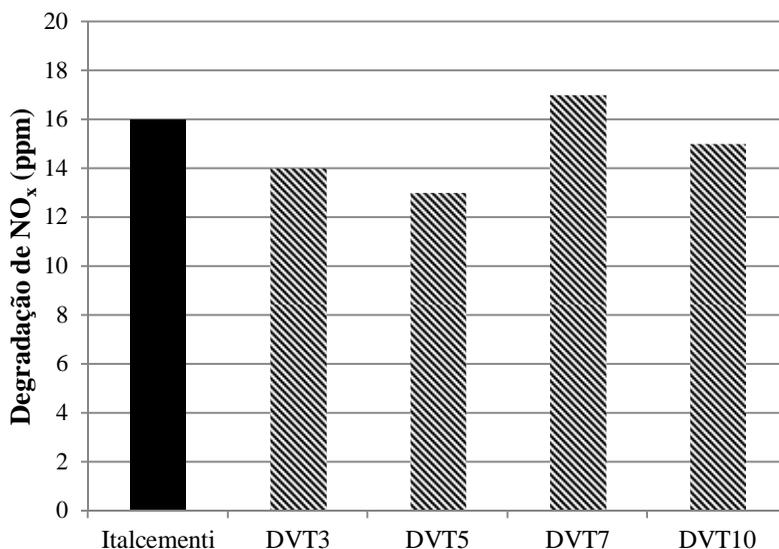


Figura 53 – Degradação de NO_x de amostras de Votomassa com P25

A utilização de titânia Degussa P25 apresentou desempenho fotocatalítico muito semelhante nas adições de 3, 5, 7 e 10%, corroborando com dados da literatura (POON e CHEUNG, 2007), que reportam que não foi detectada uma relação direta entre a quantidade adicionada de dióxido de titânio à matriz cimentícia e a eficiência na degradação de poluentes de NO_x . A amostra contendo 7% de titânia P25 mostrou-se mais eficiente em relação à amostra de referência Italcementi, degradando 17 ppm de NO_x , ou 85% de degradação do poluente NO_x .

Na Tabela 22 podem-se observar os valores de degradação de NO_x obtidos no ensaio de fotocatalise com amostras de argamassas confeccionadas de Votomassa com adição de dióxido de titânio P25 anatásio/rutilo.

Tabela 22 - Valores de degradação de NO_x de amostras de Votomassa + P25

Tipo de TiO_2	TiO_2 adicionado (%)	Degradação de NO_x (ppm)	Degradação de NO_x (mg/h/m²)
Anatásio/Rutilo	3	14	20,58
	5	13	19,11
	7	17	24,99
	10	15	22,05
Italcementi	2,6	16	23,52

A melhor relação custo/benefício para a confecção de argamassas fotocatalíticas foi com a amostra DVT3, que degradou 17,64% a menos que a amostra com 7% de titânia, porém com 3% de titânia na formulação.

Na Figura 54 é apresentado o gráfico de degradação com argamassas confeccionadas com Votomassa e titânia anatásio Nanoamor

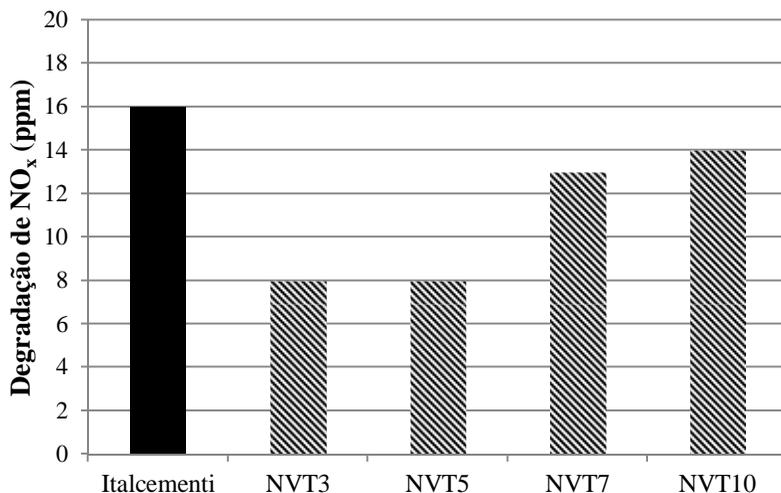


Figura 54 – Degradação de NO_x das amostras de Votomassa com titânia Nanoamor

As amostras com titânia Nanoamor apresentaram degradação do NO_x menores que a da amostra Italcementi, a amostra NVT10 foi a que mais se aproximou do padrão, degradando 14 ppm de NO_x, representando 70% de degradação do poluente introduzido na câmara de fotodegradação. A amostra que apresentou melhor desempenho em relação à quantidade de titânia incorporada pela degradação de poluente é a amostra NVT3 que apresenta uma relação de 1,625 gramas de titânia para a degradação de 1 ppm.

Na Tabela 23 são apresentados os valores de degradação de NO_x obtidos no ensaio de fotodegradação com amostras de argamassas fotocatalíticas de Votomassa com adição de dióxido de titânio na fase anatásio da marca Nanoamor.

Tabela 23 - Valores de NO_x de argamassas de Votomassa + Nanoamor

Tipo de TiO ₂	TiO ₂ adicionado (%)	Degradação de NO _x (ppm)	Degradação de NO _x (mg/h/m ²)
Anatásio	3	8	11,76
	5	8	11,76
	7	13	19,11
	10	14	20,58
Italcementi	2,6	16	23,52

Na Figura 55 é apresentado o gráfico de degradação de NO_x realizado com as amostras de argamassas preparadas e titânia Crenox.

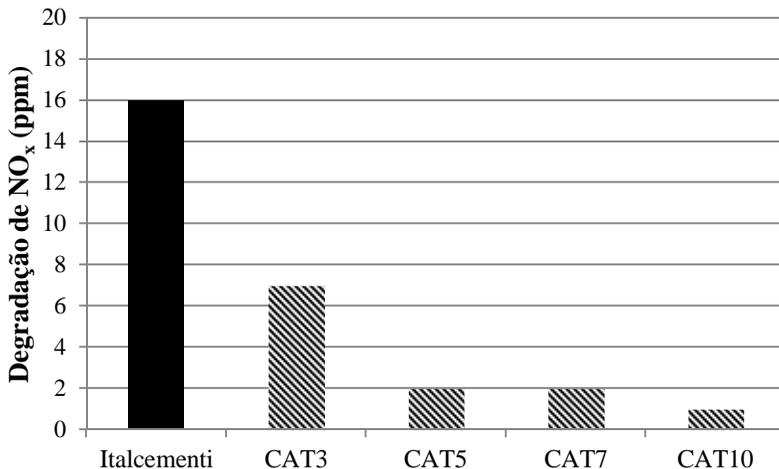


Figura 55 - Degradação de NO_x de argamassa preparadas com titânia Crenox

As argamassas preparadas obtiveram desempenho fotocatalítico inferior à amostra com Italcementi. A amostra CAT10 praticamente não apresentou degradação de NO_x devido aglomeração da titânia com a adição do plastificante utilizado. As amostras CAT5 e CAT7 apresentaram 2 ppm, mas com pouca expressão se comparado ao cimento Italcementi e amostras com Votomassa. Já o teor de 3% foi o de melhor capacidade, apresentando degradação de 7ppm.

Na Tabela 24 são apresentados os valores de degradação de NO_x obtidos no ensaio com amostras de argamassas preparadas e adição de dióxido de titânio na fase anatásio da marca Crenox.

Tabela 24 - Valores de degradação de NO_x de argamassas preparadas + Crenox

Tipo de TiO_2	TiO_2 adicionado (%)	Degradação de NO_x (ppm)	Degradação de NO_x (mg/h/m ²)
Anatásio	3	7	10,29
	5	2	2,94
	7	2	2,94
	10	1	1,47
Italcementi	2,6	16	23,52

Na Figura 56 pode-se observar o gráfico de degradação de NO_x realizada com amostras de argamassas de revestimento preparadas e adição de titânias P25.

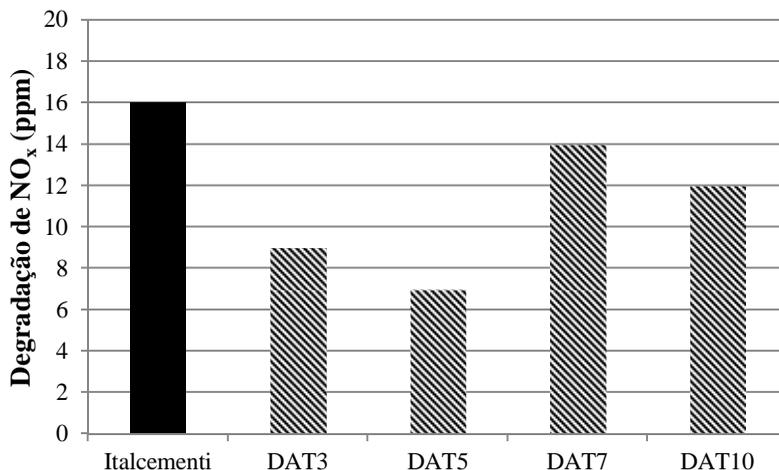


Figura 56 - Degradação de NO_x com amostras de argamassas mistas com titânia P25

As amostras com adição de TiO_2 P25 apresentaram os maiores valores de degradação de NO_x dentre as amostras preparadas, assemelhando-se às amostras de Votomassa. Na Figura 56 pode-se observar que amostras com teor de 7% obtiveram resultados de 14ppm de degradação.

Na Tabela 25 é apresentada a degradação de NO_x com amostras de argamassas preparadas dióxido de titânio na fase anatásio/rutilo da marca Degussa.

Tabela 25 - Valores de NO_x de argamassas preparadas + P25

Tipo de TiO_2	TiO_2 adicionado (%)	Degradação de NO_x (ppm)	Degradação de NO_x (mg/h/m^2)
Anatásio/Rutilo	3	9	13,23
	5	7	10,29
	7	14	20,58
	10	12	17,64
Italcementi	2,6	16	23,52

Na Figura 57 é apresentada a curva de degradação de NO_x realizada com amostras de argamassas preparadas e titânia da Nanoamor.

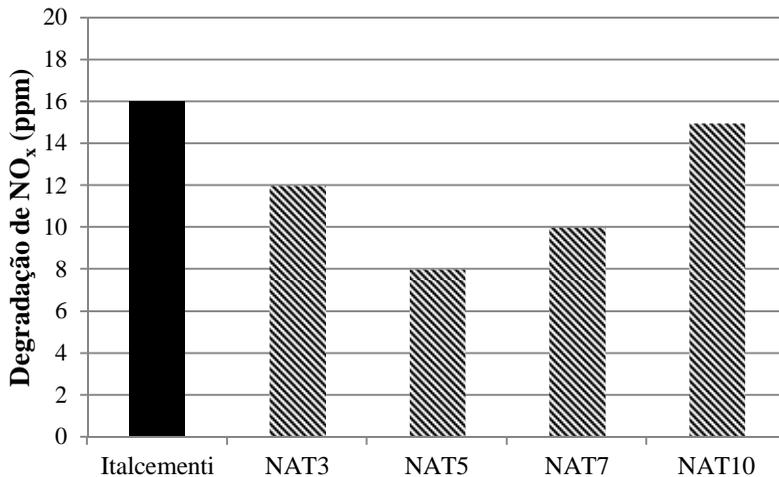


Figura 57 - Degradação de NO_x amostras de argamassas mistas com titânia Nanoamor

As argamassas preparadas com TiO_2 da Nanoamor obtiveram resultados expressivos, comparando-se à Italcementi de referência. A NAT10 obteve rendimento superior às demais, vindo de acordo com pesquisas de MELO (2011), onde encontra maiores resultados de degradação com o aumento de titânia incorporada, em contrapartida, POON (2006), conclui que o aumento no teor de titânia não apresenta crescente linearidade na degradação. Na Tabela 26 é apresentado os valores de degradação de NO_x com amostras de argamassas preparadas e TiO_2 da Nanoamor.

Tabela 26 - Valores de NO_x de argamassas preparadas + Nanoamor

Tipo de TiO_2	TiO_2 adicionado (%)	Degradação de NO_x (ppm)	Degradação de NO_x (mg/h/m^2)
Anatásio	3	12	17,64
	5	8	11,76
	7	10	14,70
	10	15	22,05
Italcementi	2,6	16	23,52

Adotando-se o melhor custo benefício dentre as amostras de Nanoamor, chega-se a amostra NAT3, que em sua formulação têm 3% de adição e degradou 20% a menor que a amostra com 10% de adição, mas consumiu 70% a menos de titânia e uma relação de 0,675g de titânia para 1 ppm de degradação de NO_x .

Na Figura 58 é apresentado os valores de degradação de NO_x em mg/h/m^2 em função da adição de dióxido de titânio as amostras de argamassa de revestimento.

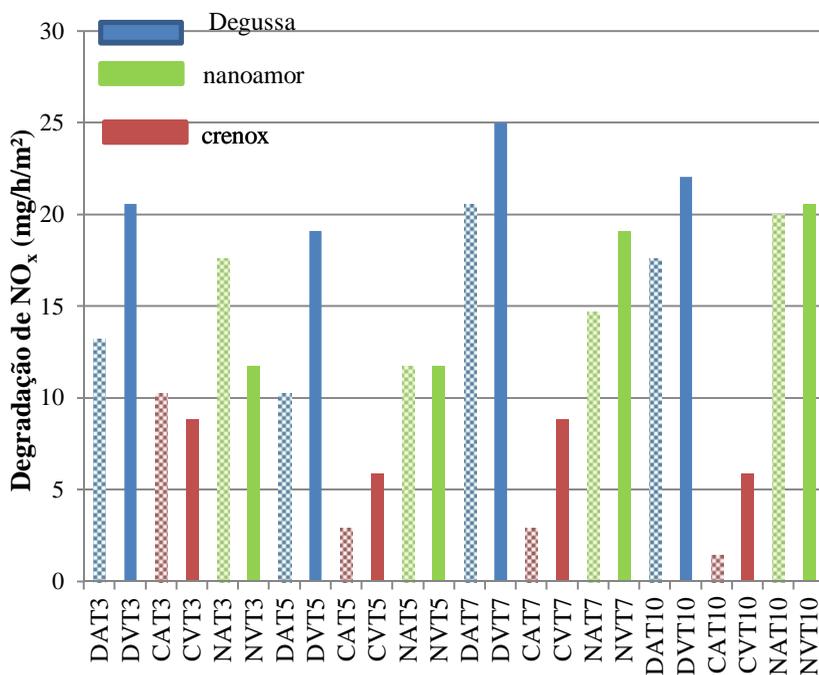


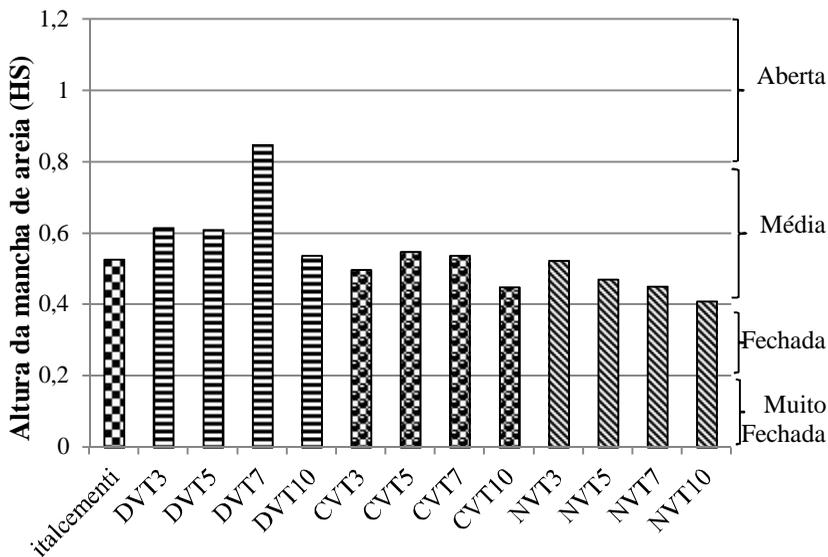
Figura 58 - Degradação de NO_x em mg/h/m^2

Conforme a Figura 58, as amostras com Votomassa e TiO_2 P25 apresentaram os maiores valores de degradação de NO_x . Esse resultado vem de acordo com pesquisas de POON e CHEUNG (2007), onde amostras de argamassas com adição de dióxido de titânio foram analisadas, as amostras com P25 obtiveram melhores resultados perante amostras com TiO_2 na fase anatásio e rutilo individualmente.

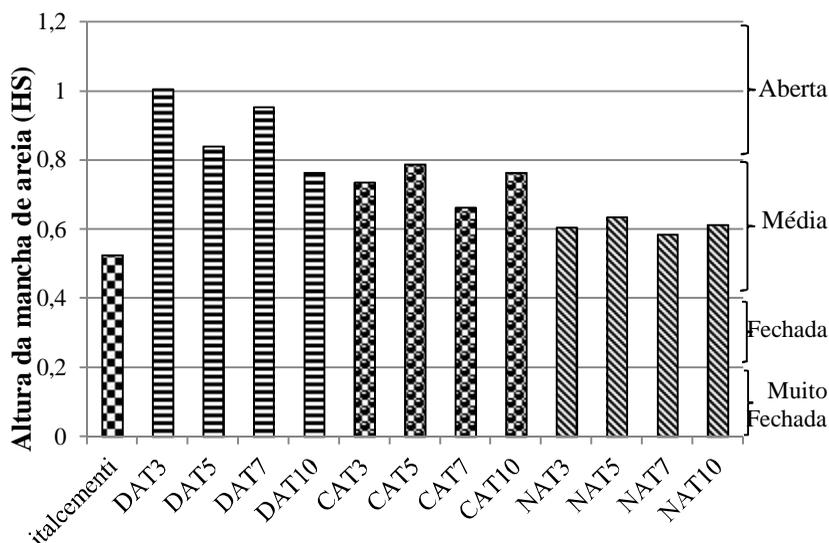
É observado nos gráficos de degradação que o crescente teor de TiO_2 não provocou crescimento linear da atividade fotocatalítica, devido a possível formação de núcleos fotocatalíticos no interior da pasta de cimento ou a segregação causada pela variação da viscosidade da mistura em função dos diferentes teores de TiO_2 (STRINI (2005). Entretanto, em estudos de MELO (2011) revelam linearidade de degradação de NO_x com o crescente teor de TiO_2 incorporado à matriz cimentícia. Esse resultado ressalta que há disparidade de conclusões perante a adição de dióxido de titânio na incorporação em matrizes cimentícias na degradação de poluentes. Como observado nos ensaios de degradação, diferentes materiais fotocatalíticos disponíveis no mercado, podem dar resultados drasticamente diferentes em relação à degradação de NO_x (BEELDENS, 2011).

4.2.3 Textura da superfície da argamassa

Na Figura 59 são apresentados os resultados de altura de mancha de areia realizados nas argamassas.



(a)



(b)

Figura 59 – Mancha de areia: (a) Votomassa; (b) mista.

Na Figura 59 há uma concentração de textura média com profundidade média entre 0,40 e 0,80 mm, porém quatro amostras apresentam rugosidade grosseira ou aberta, com profundidade média superior a 0,80 mm. Isso se deve ao processo de fabricação das amostras, que se trata de uma confecção manual, havendo disparidade entre as amostras produzidas pelo mesmo manipulador.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados do ensaio de mancha de areia realizado nas amostras de argamassas confeccionadas nesta pesquisa.

Tabela 27 - Altura da Mancha de areia (HS) dos corpos de prova

AMOSTRA	HS	AMOSTRA	HS
Italcementi	0,52	DAT3	1,00
DVT3	0,61	DAT5	0,84
DVT5	0,61	DAT7	0,95
DVT7	0,84	DAT10	0,76
DVT10	0,53	CAT3	0,73
CVT3	0,49	CAT5	0,78
CVT5	0,54	CAT7	0,66

CVT7	0,53	CAT10	0,76
CVT10	0,44	NAT3	0,60
NVT3	0,52	NAT5	0,63
NVT5	0,47	NAT7	0,58
NVT7	0,45	NAT10	0,61
NVT10	0,40		

Por se tratar de um fenômeno de superfície, amostras com maior abertura superficial (elevado HS), apresentam maior área disponível à fotocatalise, e maior taxa de degradação (MELO, 2011). Isso pode ser percebido na Figura 59, onde as amostras com adição de titânia P25 apresentaram maiores aberturas superficiais e maiores taxas de degradação de NO_x . Entretanto, os resultados não apresentaram uma relação detectável com a rugosidade superficial, por se tratarem de amostras que receberam tratamento superficial manual, consequentemente apresentando uma descontinuidade nos resultados.

Por sua vez, poucos trabalhos ressaltam a relação entre porosidade ou rugosidade da superfície com a degradação de NO_x em argamassas, sendo um gargalo quando se trata da investigação e entendimento do processo de fotocatalise em materiais de matriz cimentícia.

Observando os gráficos de degradação de NO_x , percebemos que as amostras com adição de titânia Degussa P25 foram as que obtiveram melhores resultados. A fim de selecionar a melhor argamassa a se utilizar na segunda etapa, faz-se a comparação dessas amostras que obtiveram melhores desempenhos, na Figura 60 são apresentados os valores de degradação de NO_x nas amostras de Votomassa e argamassas preparadas.

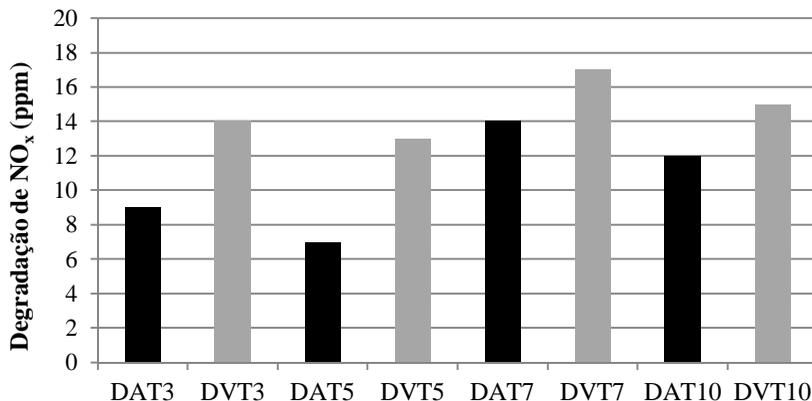


Figura 60 - Comparação argamassas Votomassa e preparadas

Na Figura 61 é apresentado o gráfico de degradação de NO_x e altura da mancha de areia em função da variação do teor de dióxido de titânio incorporado às argamassas com titânia Degussa P25.

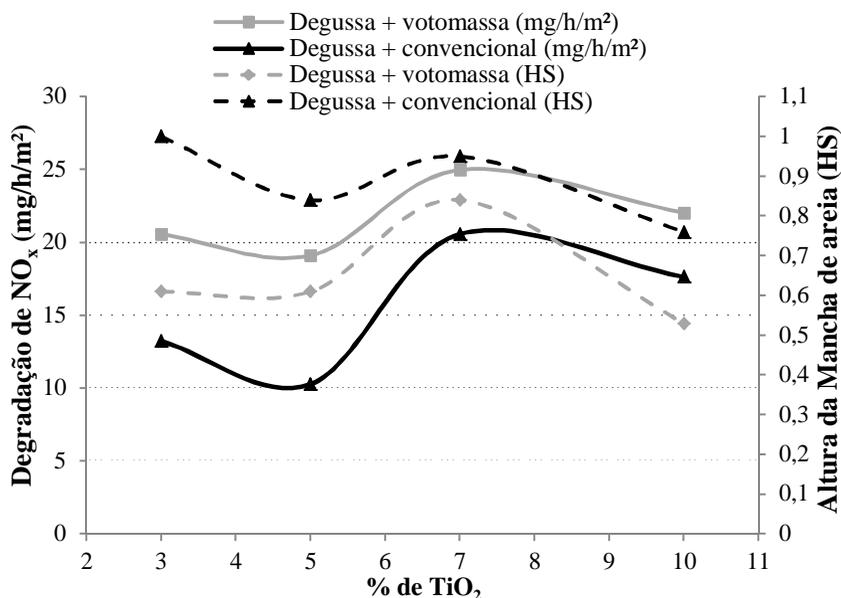


Figura 61 - Degradação de NO_x e altura de mancha de areia versus % de dióxido de titânio

Os resultados de degradação de NO_x conforme Figura 61, revelam que as amostras com Votomassa foram superiores nas proporções de adição de TiO_2 , entre essas amostras apresentou-se uma similaridade de atividade fotocatalítica com o aumento da adição de TiO_2 . É possível perceber que a degradação tem relação com a altura de mancha de areia, entretanto, não é somente a condição em que se encontra a superfície da amostra que conduz o fenômeno, a quantidade de amostra adicionada à matriz cimentícia também tem grande influência na degradação de NO_x . Segundo Melo (2011), variações de intensidade de radiação, velocidade do fluxo dentro da câmara e a umidade do ambiente também afetam drasticamente na eficiência de degradação de NO_x com amostras de argamassas.

Uma justificativa da menor eficiência na degradação de NO_x com as amostras de argamassas preparadas, é representado na Figura 62, onde as amostras com o aditivo plastificante proporciona características de maior

cisalhamento entre partículas, fazendo com que as partículas de TiO_2 fiquem revestidas de compostos hidratados, inibindo assim parte de sua superfície potencial para a fotocatalise, impedindo o contato com a radiação UV-A e, conseqüentemente, a degradação de moléculas de NO_x .

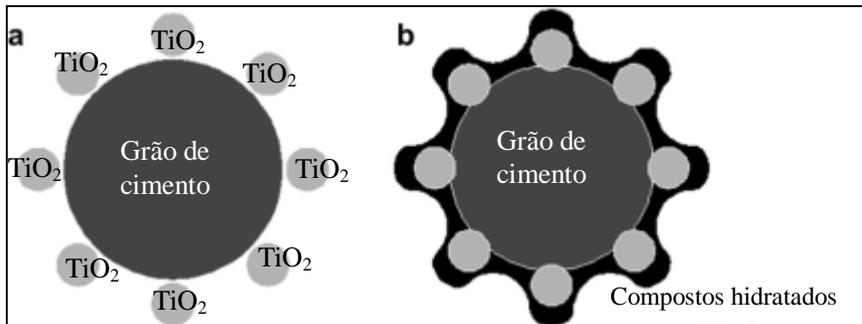


Figura 62 - Representação das partículas de titânio dispersas na matriz cimentícia. (a) dispersão seca; (b) dispersão hidratada. (CHEN, 2011)

A partir dos ensaios realizados nessa primeira etapa deste trabalho, foi escolhida a amostra que apresentou melhor desempenho fotocatalítico. Levando em consideração consumo de dióxido de titânio e a degradação de NO_x . A amostra escolhida foi a DVT3 (argamassa de Votomassa com adição de 3% de TiO_2 P25).

4.2.4 Variação das condições de ensaio fotocatalítico

4.2.4.1 Tempo de cura das argamassas

As amostras foram testadas com tempos de cura de 28, 60 e 120 dias, para investigar a influência do tempo de cura na remoção de NO_x . O resultado do ensaio de degradação de NO_x pode ser observado na Figura 63.

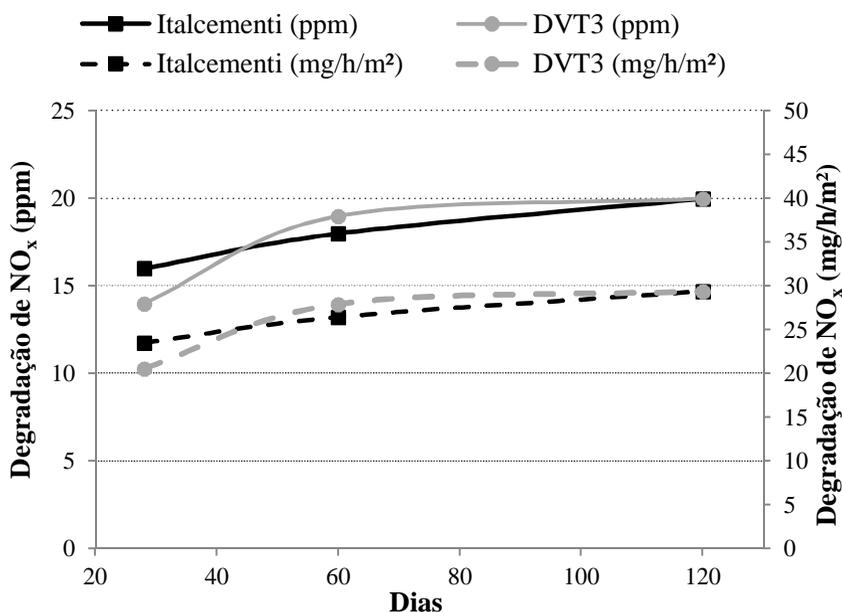


Figura 63 - Influência do tempo de cura na degradação de NO_x

Os resultados mostraram que com o aumento no tempo de cura as capacidades fotocatalíticas aumentaram. Isso se deve ao aumento de área superficial suscetível a reações devido ao aumento da porosidade resultante da evaporação da água de amassamento associada à espessura da argamassa, criando assim maior área superficial com potencial para degradação de NO_x . Já Poon & Cheung (2006), relatam que o tempo de cura de amostras de argamassas fotocatalíticas diminuiu em torno de 8% com maiores tempos e cura.

4.2.4.2 Variação volumétrica de NO_x

A Figura 64 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de degradação de NO_x nas amostras, considerando o ponto máximo de degradação ao longo do ensaio.

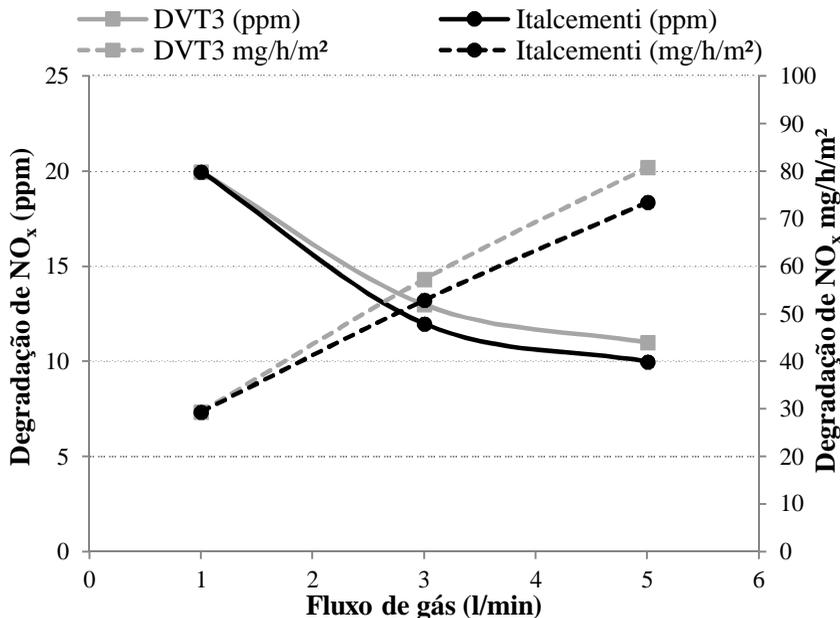


Figura 64 - Influência do fluxo gasoso na degradação de NO_x

Os resultados da Figura 64 correspondem aos de Hüsken et al (2009), Yu et al (2009) e Melo (2011), nos quais foi observado que quanto maior o vazão, menor é a degradação de NO_x (em ppm). Nesse caso, as moléculas de NO_x precisam de um período estacionário na superfície fotocatalítica da peça. Assim, maiores vazões correspondem a uma menor interação com a superfície e menos partículas de NO_x degradadas. Portanto, verifica-se que a vazão volumétrica interfere diretamente na permanência de NO_x na superfície da amostra e, dessa forma, no desempenho da superfície funcional.

4.2.4.3 Variação de umidade relativa

A influência da umidade relativa do sistema sobre degradação de NO_x em amostras de argamassas também foi avaliada. Foram ensaiadas amostras das argamassas em condições ambientais, simulando variações típicas de umidade relativa do ar, na Figura 65 podemos observar os resultados obtidos com o ensaio de degradação de NO_x .

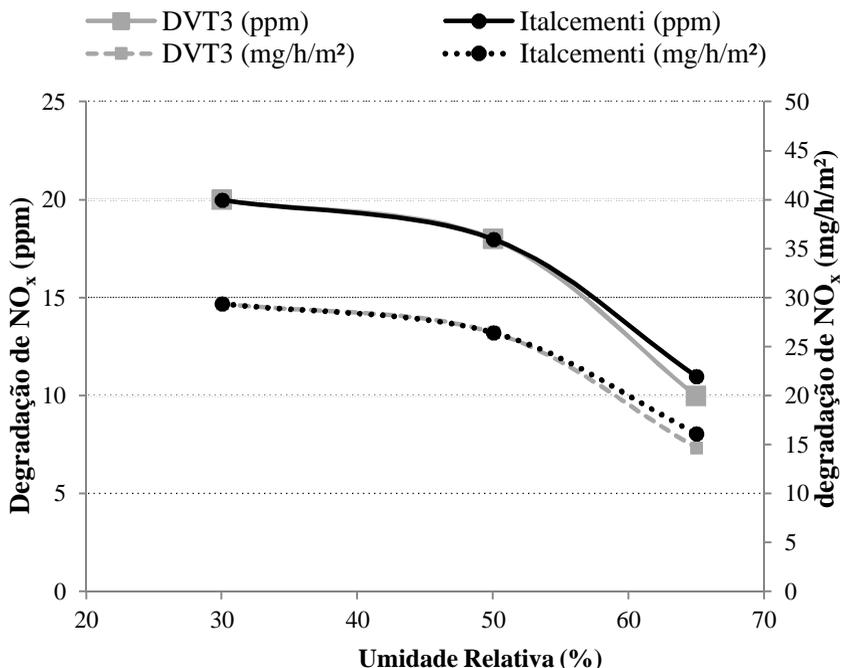


Figura 65 - Influência da umidade relativa na degradação de NO_x

O aumento da umidade relativa no sistema, revela que há competição de moléculas de NO_x e moléculas de água para as lacunas geradas no dióxido de titânio da superfície da amostra (BEELDENS, 2007; HÜSKEN et al, 2009; MELO, 2011). Dessa forma, a atividade fotocatalítica é diminuída para valores crescentes de umidade relativa.

4.2.5 Variação de intensidade de radiação UV-A

A variação de intensidade de radiação sobre a superfície fotocatalítica foi avaliada em relação a sua influência na degradação de NO_x. Para isso, foram realizados ensaios com diferentes condições que podem ser observados na Figura 66.

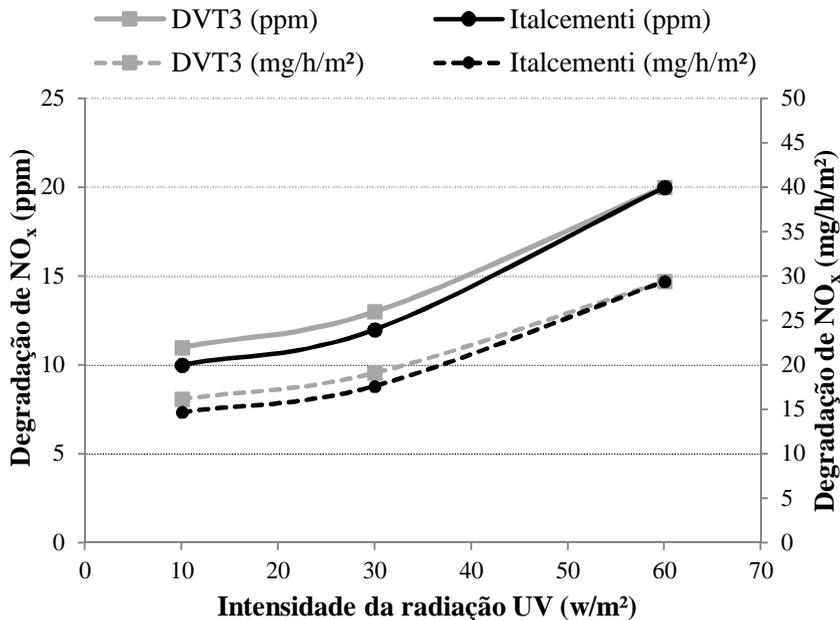


Figura 66 - Influência da Intensidade de radiação UV-A na degradação de NO_x

Percebe-se que com o aumento da intensidade na radiação emitida, aumenta-se a efetividade da degradação das partículas de NO_x, o que foi observado também por Husken et al (2007) e Melo (2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Primeiramente foram avaliados os pós de titânia comerciais, em termos de suas propriedades físicas e químicas. A partir do ensaio de degradação de NO_x foram selecionados os pós com melhores desempenhos e confeccionadas argamassas com as titânias escolhidas. Posteriormente, avaliou-se que a variação das condições de ensaio tem grande efeito na eficiência da degradação de NO_x .

Em relação às titânias comerciais, geralmente utilizadas na indústria de tintas como pigmentos, por estarem encapsuladas, observou-se que a atividade fotocatalítica sob radiação UV-A é mínima ou inexistente.

Paralelamente, foram testadas argamassas fotocatalíticas comerciais como referência para as produzidas neste trabalho. Dentre as amostras analisadas, aquelas com adição de titânia da Degussa (P25), se mostrou mais eficiente nos testes de degradação de NO_x .

Verificou-se que não houve uma relação direta entre o teor de TiO_2 incorporado à argamassa e a eficiência de degradação de NO_x . Tampouco, foi observada uma correlação entre a rugosidade da superfície da argamassa, medido através do teste da mancha de areia, e a degradação de NO_x .

O tempo de cura das amostras de argamassas se mostrou uma variável importante na fotocatalise. Para amostras com maior idade, a degradação de NO_x foi maior.

Os resultados obtidos com as argamassas fotocatalíticas produzidas mostraram que é possível obter eficiência na degradação dos NO_x de até 100%, dependendo do tipo e quantidade de dióxido de titânio incorporado, da textura superficial da peça e das condições de ensaio (em particular, intensidade de radiação UV-A e vazão de NO_x).

As amostras de argamassas fotocatalíticas se mostraram uma alternativa promissora para a degradação de moléculas de nitrogênio.

Para trabalhos futuros no tema, sugere-se:

- Avaliar a influência da adição de titânia nas propriedades mecânicas;
- Definir o teor percentual de participação do dióxido de titânio que possa apresentar melhor desempenho fotocatalítico;
- Estudar a influência da espessura da camada na eficiência na fotocatalise da argamassa;

- Aferir a eficiência fotocatalítica da argamassa em campo;
- Verificar a durabilidade do efeito fotocatalítico.
- Desenvolver equipamento de ensaio fotocatalítico com maior precisão de medição;
- Aplicar nos próximos testes de degradação de NO_x a norma ISO 22197-1 Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials — Part 1: Removal of nitric oxide.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos; ABNT NBR 11768:2011.

_____. Esta versão corrigida da ABNT NBR 11578:1991 incorpora a Errata 1 de 30.04.1997.

_____. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão ABNT NBR 7215:1996

_____. Cimento Branco - Especificação ABNT NBR 12989:1993

_____. Agregados para concreto – Especificação. ABNT NBR 7211/2009

_____. NBR 13276: 2002. Argamassa para assentamento e revestimentos de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. [Rio de Janeiro, 2002.](#)

_____. NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – requisitos. Rio de Janeiro, 2001.

ASTM-E-965 (1996): Test For Measuring Surface Macrotecture Depth Using a Sand Volumetric Technique.

ALVES, A.; CARASEK, H.; CASCUDO. O. Influência da umidade do revestimento na resistência superficial avaliada por diferentes métodos de ensaio. Escola de Engenharia Civil. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

BAUER, E. Sistemas de revestimento de argamassa – generalidades. In: Elton Bauer. (Org.). Revestimentos de argamassa: características e peculiaridades. 1ed. Brasília: LEM-UnB e SINDUSCON-DF, 2005, v. 1.

BEELDENS, A. Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of The Research at The BRRC. Transport Research Arena Europe, Ljubljana. Belgium, 2008

BEELDENS, A. Photocatalytic applications in Belgium, purifying the air through a double layered concrete pavement. 53° Congresso Brasileiro do Concreto - Ibracon, 2011.

BERGIN, M. S. et al. Quantification of Individual VOC Reactivity Using a Chemically Detailed, Three-Dimensional Photochemical Model. *Environmental Science e Technology* 29, 3029-3037. USA, 1998.

BITTNAR, Z; BARTOS, P. J. M; ZEMAN, J. Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3. Springer, 2009.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: an introduction. 4th. ed. New York, Wiley, 1996.

CARASEK, H. Argamassas. In: Geraldo C. Isaia (Org./Ed.). Livro *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. 1ed. São Paulo: IBRACON, 2007. v. 2. Cap. 26.

CARDEÑA, U. M J. Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado fóton-fenon. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química da Universidade Politécnica de São Paulo, 2009.

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

CESARANO, J.; AKSAY, I. A. Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n. 4, p. 250-55, 1988.

CHEN, H POON, C. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance, *Building and Environment*, 46: 1827-1833, 2011.

CLAESSON, S., ENGSTROM, L. Photochemical conversion and storage, National Swedish board for Energy source development, Stockholm, Solar energy, 1977.

CORDEIRO, A.C.S; LEITE, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* E *Pseudomonas* sp. *Quim. Nova*, 27, 689 – 694, (2004)

CYR, M; CARLES-GIBERGUES, A; TAGNIT-HAMOU, A. Titanium fume and ilmenite fines characterization for their use in cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1097-104.

DALTON, J.S; JANES, P. A; JONES, N. G. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectropic approach. *Environmental Pollution*. Issue 120. 415-422. 2002

DEMIRBAS, A. *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands*. Springer. 2009.

DIAMANTI, M. V; ORMELLESE, M; PEDEFERRI, M. P. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 1349-53

DOMÈNECH, X. Photocatalysis For Aqueous Phase Decontamination: Is TiO₂ the Better Choice? In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Trace Metals in The Environment 3*, Elsevier Science Publishers B. V. France, 1993.

FONSECA, A. J. Anátasio as na alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 64: 388-396, 2010.

FREEDMAN, B. *The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses*. Environmental Ecology. Academic Press Inc. San Diego. USA, 1995.

FUJISHIMA, A; KOBAYAKAWA, K; HONDA, K. Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell, *J. Electrochemical Society* 122 (1975) 1487–89.

FUJISHIMA, A; RAO, T.N; TRYK, D.A. Titanium dioxide photo catalysis, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem., Rev.* 1, 1–21, (2000).

FUKUSHI, K; SATO, T. Environmental Science and Technology 39 (2005) 1250-6.

GERMAN, R. M. A Measure of the Number of Particles in Agglomerates, Int. J. Powder Metall, v. 32, n. 4, p. 365-373, 1996.

GOMES, V. Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio. Tese de doutoramento, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005

HANAOR, A. H. D; SORREL, C. Review of the anatásio to rutile phase transformation, Journal of Material of Science, 46: 855-874, 2011.

HOCKEN, J; PROFT, B; Clean surfaces by utilization of the photocatalitic efect. A new application for nano-fine titanium dioxide and sinc sulfide. Duisburg, Alemanha. 2010

HÜSKEN, G; et al. Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Lurification. Building and Environment, 1-12. The Netherlands, 2009.

IBRACOM. Congresso Brasileiro de Concreto, Concreto: Ciência e Tecnologia, 1: 185-230, 2011.

ITALCEMENTI GROUP. Disponível em: www.italcementigroup.com. Acesso em 07 de novembro de 2011.

JAPAN NANONET BULLETIN. Disponível em: <www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2005/044a.html>. Acesso em 07 de novembro de 2011.

JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. J. nanopart. Res., v. 11, p. 77-89, 2009.

LAWRENCE; A. J. Indoor/outdoor relationships of carbon monoxide and oxides of nitrogen in domestic homes with roadside, urban and rural locations in a central Indian region. Indoor Air, 15: 76-82, 2004.

LEITE, A. B. et al. Processo de Absorção de Gases na Minimização da Poluição Atmosférica. Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau - FURB. 2008.

LIU, W; TIAN-ZU, Y; GUANG, C; LUO, J; TANG, Y. Synthesis and properties of nanocrystalline nonferrous metals prepared by flow-levitation-molding method. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 17 (2007) 1347-51.

MAIA, Arnaldo. Titânio. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, 2001.

MAGGOS, T; PLASSAIS, A; BARTZIS, J. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. Environ Monit Assess, 163:35-44, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M.. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. Editora PINI, São Paulo, 1994. 573p.

MELO, J. V. S. Desenvolvimento de Pavimentos Fotocatalíticos para Purificação do Ar em Grandes Metrôpoles. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia civil – PPGEC, universidade federal de santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

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

MGUIG, B. et al. CO Oxidation Over Anatásio TiO₂-(001). Journal of Molecular Structure (Theochem) 709, 73-78. France, 2004.

NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC. Disponível em: <[ww.nanoamor.com](http://www.nanoamor.com)>. Acesso em 07 de novembro de 2011.

OLIVEIRA, M. A; SILVA, M. L. C. P; ALVES, G.M; SANTOS, A. M. Encapsulamento do Dióxido de Titânio (TiO₂) pela Técnica de Polimerização em Emulsão. Polímeros, vol: 12 n°.2, São Carlos, 2002.

PAPINI, C. J. Estudo comparativo de métodos de determinação do tamanho de partícula. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – São Paulo, 2003.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. Applied Colloid and Surface Chemistry. Nova York: John Wiley & Sons, 2004.

PEREIRA, M. A. C; Argamassas aditivadas com dióxido de titânio. Novos materiais -Materiais de Construção. (42-45) 2010.

PERA-TITUS, M; GARCÍA-MOLINA, V; BAÑOS, N.A; GIMÉNEZ, J; ESPUGLAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl. Cat. B. 2004. 47v: 219p.

POON, C; CHEUNG, E. NO removal efficiency of photocatalytic paving bricks prepared with recycled materials. Construction and Building Materials, 21: 1746-1753, 2007.

REGO, E.B.M. Fotodegradação de soluções de laranja II e efluentes da indústria têxtil por camadas de TiO₂ e ZnO, serigrafadas em peças cerâmicas. Dissertação de mestrado. Universidade de Aveiro. 2008.

REED, J. S. Principles of ceramic processing. 2nd. ed. New York, Wiley-Interscience, 1995.

RELATÓRIO DA QUALIDADE DO AR NO ESTADO DE SÃO PAULO. Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2009.

SÃO MARCOS, P. MARTO, J; TRINDADE, T; LABRINCHA, J. A. Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 197 (2008) 125-31.

SENF, L; HOTZA, D; REPETTE, W. L; FERREIRA, V. M; LABRINCHA, J. A. Effect of nanosilica and microsilica on the microstructure and the hardened properties of cement pastes and mortars. Advance in Applied Ceramics 109 (2010) 104-10.

SENFF L; LABRINCHA, J. A; FERREIRA, V. M; HOTZA, D; REPETTE, W. L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials* 23 (2009) 2487-91.

SENFF, L; HOTZA, D; REPETTE, W. L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. *Revista Matéria*. In Press.

SILVA FILHO, Ruy B. S. Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2006.

SOARES, F, V. Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários. Dissertação de Mestrado. UFMG - Departamento de Química, 2009.

SOBOLEV, K; FERRADA-GUTIÉRREZ, M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. *American Ceramic Society Bulletin* 84 (2005) 16-9.

SCRIVENER, K. L. Nanotechnology and cementations materials. In *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*. Springer Berlin Heidelberg. 2009.

SMITHA, V. S; MANJUMOL, K. A; BAIJU, K. V. Sol-gel route to synthesize titania-silica nano precursors for photoactive particles and coatings. *Journal of Sol-Gel Science Technology*. 54:203-211, 2010.

STELLMAN, J. M. *Encyclopedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations*. 4 ed. International Labour Organization, 1998.

SUWA,Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic Transformation of Titanium Dioxide by Mechanical Grinding. *Journal of Materials Science* 19, 1397-1405. 1984

TECHNE 2010. Disponível em:
<http://www.revistatechne.com.br/engenharia-civil/141/imprime119365.asp>.
Acesso em 26 de setembro de 2010.

WINKLER, J. Titanium dioxide. Vincentz Network GmbH & Co KG. 2003.

YANG, M; NEUBAUER, C.M; JENNINGS, H.M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: review and results from paste. *Advanced Cement Based Materials*, v. 5, p. 1-7, 1997.

ZHU, W; BARTOS, P. J. M; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report. *Materials and Structures/Matériaux et Constructions* 37 (2004) 649-58.