

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

PEDRO HENRIQUE OTUKA

**ARGAMASSA AUTOLIMPANTE POR MEIO DA ASPERSÃO SUPERFICIAL
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

**Ilha Solteira
2022**

PEDRO HENRIQUE OTUKA

**ARGAMASSA AUTOLIMPANTE POR MEIO DA ASPERSÃO SUPERFICIAL
DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Prof. Dr. FERNANDO ROGÉRIO DE PAULA
Orientador

**Ilha Solteira
2022**

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

O91a Otuka, Pedro Henrique.
Argamassa autolimpante por meio da aspensão superficial de dióxido de titânio / Pedro Henrique Otuka. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2022
74 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais, 2022

Orientador: Fernando Rogério de Paula
Inclui bibliografia

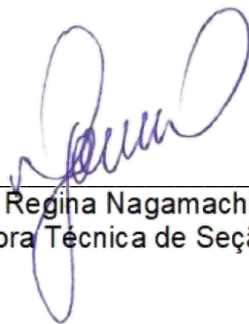
1. Argamassa autolimpante. 2. Fotocatálise. 3. Dióxido de titânio.

ATESTADO DE APROVAÇÃO - DEFESA

Atestamos que **PEDRO HENRIQUE OTUKA**, RA nº: CIE190128, RG nº 497623754, expedido pela SSP-SP/SP, defendeu, no dia 21/11/2022, a dissertação intitulada **ARGAMASSA AUTOLIMPANTE POR MEIO DA ASPERSÃO SUPERFICIAL DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**, junto ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Curso de Mestrado Acadêmico, tendo sido 'APROVADO'.

Atestamos ainda que a obtenção do título dependerá de homologação pelo Órgão Colegiado competente.

Ilha Solteira, 21 de novembro de 2022



Márcia Regina Nagamachi Chaves
Supervisora Técnica de Seção – STPG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu alicerce seguro, pela fidelidade de suas promessas. Provedor de todos os recursos necessários para que hoje esta etapa da vida estivesse se findando e um sonho sendo concretizado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Rogério de Paula, a quem tenho muita admiração e apreço. Obrigado por dividir seus conhecimentos de maneira irrestrita e pela prontidão em ensinar, não medindo esforços para que este trabalho estivesse hoje realizado.

Aos meus pais Luiz Carlos e Edneia Rodrigues, meus maiores exemplos de força de vontade e determinação. Obrigado por estarem sempre ao meu lado na caminhada da vida, aconselhando sabiamente e apoiando nos momentos de dificuldade.

Aos colegas do Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da UNESP – Ilha Solteira (SP) pelas contribuições durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos, professores, familiares e colaboradores da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira que, de alguma maneira, colaboraram para minha formação acadêmica e pessoal.

RESUMO

A deposição de partículas na superfície das fachadas das edificações ao longo de sua vida útil acarreta a perda do desempenho de seus materiais constituintes além do prejuízo estético causado por manchas, acarretando a desvalorização do imóvel e custos com manutenção e limpeza. Técnicas, mecanismos e materiais que busquem amenizar tais efeitos se tornaram assunto amplamente estudado na área de ciência de materiais. Dentre as técnicas, os processos oxidativos avançados se destacam, pois possibilitam a degradação de poluentes por meio de fotocatalise ao empregar materiais semicondutores consagrados como, por exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2). A aplicação desse semicondutor possui lugar de destaque devido às suas características químicas e físicas. No presente trabalho, foi utilizado o TiO_2 P25 como material fotocatalisador, para conferir propriedades autolimpantes à argamassa de cimento branco. Também foi comprovada a capacidade de degradação do corante rodamina-B em solução aquosa sob radiação ultravioleta artificial e radiação solar. O ensaio de difratometria de raios-X indicou que o TiO_2 P25 utilizado é composto de 13,77% de fase rutilo e de 86,23% de anatase. As aspersões superficiais de TiO_2 P25, na superfície da argamassa, se mostraram eficientes na degradação de rodamina-B em solução aquosa. Sob radiação UV, a degradação da rodamina-B para o corpo de prova sem TiO_2 e com 0,100 g de TiO_2 foi de 22,8% e 93,5%, respectivamente. A degradação da rodamina-B sob radiação solar foi de 9,3% sem TiO_2 , e de 99,5% com 8,2 g de TiO_2 aspergidos superficialmente. O efeito autolimpante foi observado em todas as aspersões de TiO_2 propostas, inclusive para as argamassas de menor concentração de TiO_2 em sua superfície.

Palavras-chave: argamassa autolimpante; fotocatalise; dióxido de titânio (TiO_2).

ABSTRACT

The deposition of particles on the surface of the facades of buildings throughout their useful life leads to the loss of performance of their constituent materials in addition to the aesthetic damage caused by stains, leading to the devaluation of the property and costs with maintenance and cleaning. Techniques, mechanisms and materials that seek to mitigate such effects have become a subject widely studied in the area of materials science. Among the techniques, advanced oxidative processes stand out, as they allow the degradation of pollutants through photocatalysis when using established semiconductor materials such as titanium dioxide (TiO_2). The application of this semiconductor has a prominent place due to its chemical and physical characteristics. In this work, TiO_2 P25 was used as a photocatalyst material to impart self-cleaning properties to the white cement mortar. It was also proven the ability of rhodamine-B to degrade in aqueous solution under artificial ultraviolet radiation and solar radiation. The X-ray diffractometry test indicated that the TiO_2 P25 used is composed of 13.77% of rutile phase and 86.23% of anatase. The superficial sprays of TiO_2 P25, on the surface of the mortar, proved to be efficient in the degradation of rhodamine-B in aqueous solution. Under UV radiation, the degradation of rhodamine-B for the specimen without TiO_2 and with 0.100 g of TiO_2 was 22.8% and 93.5%, respectively. The degradation of rhodamine-B under solar radiation was 9.3% without TiO_2 , and 99.5% with 8.2 g of TiO_2 sprayed on the surface. The self-cleaning effect was observed in all proposed TiO_2 sprays, including mortars with a lower concentration of TiO_2 on their surface.

Keywords: self-cleaning mortar; photocatalysis; titanium dioxide (TiO_2).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da fotoexcitação de um material semicondutor e a geração de radicais.	17
Figura 2 - Rodamina B (SIGMA) em pó e em solução aquosa.	20
Figura 3 - Estrutura molecular da RhB.	20
Figura 4 - Estruturas cristalinas das fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.	22
Figura 5 - AEROXIDE® TiO ₂ P 25.	24
Figura 6 - Difração de ondas em planos cristalinos.	28
Figura 7 - Determinação da massa unitária em estado solto e compactado do agregado miúdo.	32
Figura 8 - Ensaio de granulometria para o agregado miúdo.	33
Figura 9 – A) Molde metálico, B) Corpos de prova para ensaio de compressão axial e C) Prensa hidráulica para rompimento dos CPs.	33
Figura 10 - Materiais utilizados para a confecção da argamassa.	34
Figura 11 - Preparação da argamassa. a) Cimento; b) Cimento + Cal; c) Cimento + Cal + Areia; d) Cimento + Cal + Areia + Água.	35
Figura 12 - Confecção dos corpos de prova. A) Molde cilíndrico; B) Frasco borrifador; C) Aspersão superficial.	35
Figura 13 - Corpo de prova de argamassa branco pronto para utilização.	36
Figura 14 - Corpos de prova cilíndricos para ensaio de resistência à compressão axial.	37
Figura 15 – Representação esquemática do aparato. A) Canaleta; B) Mangueira de retorno; C) Reservatório; D) Mangueira de alimentação.	38
Figura 16 - Detalhamento do equipamento no interior do reservatório. B) Mangueira de retorno; F) Bomba elétrica; E) Béquer; D) Mangueira de alimentação.	39
Figura 17 - Reator fotocatalítico.	40
Figura 18 - Ensaio fotocatalítico. A) Molde cilíndrico; B) Corpo de prova no interior do molde cilíndrico; C) Solução de RhB no interior do molde.	40
Figura 19 - Ensaio da degradação da solução de rodamina B sob radiação solar.	42
Figura 20 – A) Reator fotocatalítico utilizado para avaliação do efeito autolimpante sob radiação ultravioleta. B) Detalhe dos CPs no interior do reator.	42
Figura 21 - Difratoograma de raios-X obtido para a amostra e TiO ₂ P 25.	44
Figura 22 – Largura à meia altura dos picos característicos das fases anatase e rutilo.	45
Figura 23 – Padrão difratométrico do CPB utilizado.	47
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de TiO ₂ P25.	48
Figura 25 - Mapeamento EDX da superfície do CP de argamassa sem aspersão superficial de TiO ₂	49
Figura 26 - Sobreposição das camadas dos elementos que compõem o CP que não recebeu TiO ₂ superficialmente.	50
Figura 27 - Mapeamento EDX da superfície do CP de argamassa com aspersão superficial de TiO ₂	51
Figura 28 - Sobreposição das camadas dos elementos que compõem o CP que recebeu TiO ₂ superficialmente.	52
Figura 29 - Curva granulométrica média da areia.	54
Figura 30 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação UV dos corpos de prova elaborados com distintas massas de TiO ₂ adicionadas superficialmente.	56
Figura 31 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação UV dos corpos de prova elaborados com distintas massas de TiO ₂ adicionadas superficialmente após aplicação do operador logaritmo natural.	58

Figura 32 - Constantes de degradação da RhB sob radiação UV para as diferentes aspersões de TiO ₂ estudadas.	59
Figura 33 – Degradação da solução de RhB em função do tempo de exposição à radiação solar.....	60
Figura 34 - Coloração apresentada pela solução de RhB ao longo dia 3 (A) e do dia 0 (B).	61
Figura 35 - Degradação da solução de RhB em função do tempo de exposição à radiação solar após a aplicação do operador logaritmo natural.	61
Figura 36 - Constantes de degradação da RhB sob radiação solar.	62
Figura 37 - Ação autolimpante da superfície dos corpos de prova de argamassa de cimento branco em função do tempo de exposição à radiação UV.....	63
Figura 38 - Ação autolimpante da superfície dos CPs em função do tempo de exposição à radiação solar.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado do cálculo do tamanho médio dos cristalitos para a fase anatase.	46
Tabela 2 – Resultado do cálculo do tamanho médio dos cristalitos para a fase rutilo.	46
Tabela 3 - Massa unitária solta da areia.	52
Tabela 4 - Massa unitária compactada da areia.	53
Tabela 5 - Distribuição granulométrica média da areia.	53
Tabela 6 - Limites de distribuição granulométrica do agregado miúdo.	54
Tabela 7 - Classificação do agregado miúdo de acordo com seus diâmetros e módulo de finura.	55
Tabela 8 - Resistência à compressão dos corpos de prova de argamassa.	55
Tabela 9 - Constantes de degradação para os corpos de prova elaborados com distintas porcentagens de TiO ₂ P25 sob radiação UV.	58
Tabela 10 - Constantes de degradação da solução de RhB sob radiação solar.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ONU	Organização das Nações Unidas
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
HC	Hidrocarbonetos
SO ₂	Dióxido de enxofre
CO	Monóxido de carbono
OMS	Organização Mundial da Saúde
POAs	Processos Oxidativos Avançados
OH [•]	Radical hidroxila
TiO ₂	Dióxido de titânio
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
e ⁻	Elétron
h ⁺	Buraco
ν	Frequência
h	Constante de Planck
RhB	rodamina B
UV	Ultravioleta
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O	Água
NO ₃ ⁻	Nitrato
NH ₄ ⁺	Amônio
DRX	Difratometria de raios X
t	tamanho médio do cristalito
Wr	Percentual de fase rutilo
I _A	Intensidade do pico característico da fase anatase
I _R	Intensidade do pico característico da fase rutilo
ρ	Massa unitária
m _{ar}	Massa do recipiente mais a massa da areia
m _r	Massa do recipiente
V	Volume do recipiente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

CPB	Cimento Portland Branco
CH	Cal hidratada
A/g	Relação água/aglomerante
CPs	Corpos de prova
MF	Módulo de finura
ln	Logaritmo natural
C	Concentração inicial
C ₀	Concentração da amostra
K	Velocidade de degradação
t	Tempo
MPa	Mega Pascal

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	12
2 - OBJETIVOS	15
2.1 – Objetivo principal	15
2.2 – Objetivos específicos	15
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)	16
3.1.1. – Fotocatálise.....	16
3.1.2 Rodamina B.....	19
3.2 – Dióxido de titânio	21
3.2.1. – Atividade fotocatalítica do TiO ₂	23
3.2.2. – Heterojunção.....	24
3.2 – Argamassa e TiO₂	25
4 - MATERIAIS	26
4.1 – Cimento Portland Branco	26
4.2 – Cal Hidratada	26
4.3 – Areia	26
4.4 – TiO₂	26
4.5 – Água	27
5 – PROGRAMA EXPERIMENTAL	28
5.1 – Técnicas de caracterização	28
5.1.1 – Difração de raios-X	28
5.1.2 – Espectroscopia de UV-vis.....	30
5.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura	30
5.1.4 – Determinação da massa unitária em estado solto e compactado.....	31
5.1.5 – Determinação da curva granulométrica.....	32
5.1.6 – Ensaio de compressão axial.....	33
5.2 – Confeção dos corpos de prova de argamassa	33
5.2.1 – Confeção dos corpos de prova para avaliação fotocatalítica.....	34
5.2.2 – Confeção dos corpos de prova de argamassa para ensaio de compressão axial.....	36
5.2.3 – Confeção da canaleta com revestimento argamassado.....	37
5.3 – Ensaio fotocatalíticos	39
5.3.1 - Fotocatálise com luz ultravioleta.....	39
5.3.2 - Fotocatálise com luz solar	41
5.3.3 – Característica autolimpante.....	42

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
6.1 – Técnicas de caracterização	44
6.1.1 – Difração de raios-X	44
6.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
6.1.3 – Determinação da massa unitária em estado solto e compactado.....	52
6.1.4 – Curva granulométrica	53
6.1.5 – Ensaio de compressão axial.	55
6.2 – Ensaio fotocatalíticos	56
6.2.1 – Fotocatálise com luz ultravioleta.....	56
6.2.2 – Fotocatálise com luz solar	59
6.2.3 – Característica autolimpante	63
7 – CONCLUSÃO	66
8 - REFERÊNCIAS	68

1 – INTRODUÇÃO

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população brasileira saltou de 206,1 milhões de habitantes em 2016 para 212,6 milhões em 2020¹. Esse aumento populacional, observado nas últimas décadas, tem despertado a atenção de agências que analisam as condições de setores importantes para o desenvolvimento sustentável da humanidade como, por exemplo, as condições climáticas e o desenvolvimento econômico. Um recente relatório publicado pela Organização das Nações Unidas (ONU) sobre as perspectivas populacionais estima que no dia 15 de novembro de 2022 a população mundial atinja 8,0 bilhões de pessoas e 9,7 bilhões em 2050. Uma preocupação ainda maior está relacionada à concentração urbana da população. Atualmente, metade da população do planeta vive em centros urbanos e, segundo estimativas, esse número pode passar de 3,5 bilhões para 5,0 bilhões até 2050².

Com o crescimento populacional há a necessidade do aumento da produção industrial para suprir as necessidades de uma demanda crescente por produtos e serviços. Como consequência há um volume maior de rejeitos industriais gerados que necessitam de tratamento prévio para serem descartados na natureza³. Também ocorre o aumento da demanda do setor energético e do setor de transportes que são grandes responsáveis pela queima de combustíveis fósseis derivados de carvão mineral ou petróleo. Durante a queima desses combustíveis são liberados gases poluentes como dióxido de nitrogênio (NO₂)³, hidrocarbonetos (HC), dióxido de enxofre (SO₂) e monóxido de carbono (CO)⁴. Estes gases são os principais responsáveis pela poluição atmosférica em grandes centros urbanos e, ao se depositarem sobre as fachadas das edificações, acarretam um grave problema de deterioração física devido ao acúmulo de sujidades⁶.

A superfície externa dos prédios, muros e residências estão diretamente expostas aos agentes de degradação. A deposição destes poluentes atmosféricos na superfície dos elementos urbanos ocasiona manchas escuras, gerando a desvalorização do imóvel devido ao prejuízo estético, intensificando a poluição visual dos centros urbanos e elevando o custo com limpeza e manutenção^{6,7}.

Nesse sentido, novos materiais de construção estão sendo desenvolvidos em busca de amenizar o impacto econômico e ambiental gerado pelo acúmulo de poluentes atmosféricos em fachadas urbanas. Dentre eles destaca-se a argamassa autolimpante, um revestimento que contém em sua composição um material semicondutor capaz de eliminar sujidades em sua superfície por meio da fotocatalise. Dessa maneira, a argamassa autolimpante contribui para a conservação estética das edificações e permite uma redução dos custos com manutenção e limpeza dos edifícios.

Infelizmente não é apenas o meio aéreo que sofre com os subprodutos industriais, visto que o ecossistema aquático também é muito prejudicado. Nestes ambientes a contaminação pode ocorrer quando é realizado o descarte incorreto de efluentes domésticos e industriais em córregos, lagos e rios⁸. Utilizando corantes para realizar o tingimento de fios e tecidos a indústria têxtil é um grande foco de contaminantes e necessita realizar um tratamento prévio de seus rejeitos industriais líquidos para que não comprometa o ecossistema aquático em seus arredores⁹.

Nas últimas décadas, por causa das leis ambientais mais rígidas, o setor industrial vem buscando, gradativamente, novas alternativas para o tratamento de efluentes³. Neste sentido, inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas em todo o globo com a finalidade de desenvolver técnicas para tratamento de rejeitos industriais e degradação de substâncias nocivas à saúde humana. Dentre os mecanismos de degradação, destaca-se a fotocatalise.

A fotocatalise pertence à categoria dos processos oxidativos avançados (POAs), termo utilizado para definir o processo em que o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) é o principal agente oxidante responsável pela degradação de substâncias indesejadas presentes na água ou no ar¹⁰. O princípio de atuação física da fotocatalise encontra-se na capacidade de deslocamento de elétrons da camada de valência, também chamada de banda de valência, para a camada de condução, também chamada de banda de condução, que determinados materiais semicondutores apresentam ao serem irradiados por radiação ultravioleta⁷.

Dentre os materiais semicondutores amplamente estudados pela comunidade científica destaca-se o TiO_2 devido à sua baixa toxicidade, baixo custo de obtenção e elevada eficiência fotocatalítica^{11,12}.

O TiO_2 apresenta polimorfismo e é encontrado em três fases cristalinas principais diferentes: anatase, rutilo e broquita. A fase anatase é a mais utilizada para processos fotocatalíticos devido à sua maior área superficial e maior tempo de vida dos portadores de cargas foto-gerados quando comparada à fase rutilo¹³. Entretanto, estudos evidenciam que uma mistura de fases anatase-rutilo pode apresentar uma maior eficiência devido ao fenômeno de heterojunção¹⁴.

O TiO_2 como fotocatalisador é aplicado em diferentes áreas. Na construção civil, para confecção de superfícies autolimpantes, por exemplo, teve início no final da década de 1980 e vem se aprimorando até os dias de hoje¹⁵.

Um dos maiores responsáveis pelo avanço da disseminação da fotocatalise na construção civil foi o projeto PICADA (*Photocatalytic Innovative Coverings Applications for De-pollution Assesment*), desenvolvido entre 2002 e 2006 por representantes da União Europeia. O objetivo principal foi investigar, desenvolver e otimizar materiais utilizados na construção civil com propriedades autolimpantes e despoluentes por meio da fotocatalise, sendo o TiO_2 o principal material semiconductor utilizado^{6,7}. Dentre os principais produtos desenvolvidos durante o projeto estão o cimento com propriedades fotocatalíticas (TxActive®) e tintas acrílicas fotocatalíticas (TPX-85® e TPX-220®)⁷.

Desde então, diversas pesquisas continuam a investigar a incorporação de nanopartículas de fotocatalisadores em materiais de construção civil com a finalidade de torná-las autolimpantes enquanto outros estudos analisam o comportamento de uma fina camada superficial de argamassa para verificar a eficiência fotocatalítica, apresentando resultados promissores na degradação de poluentes na superfície externa de fachadas urbanas^{16,17}.

2 - OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos gerais e específicos almejados neste trabalho.

2.1 – Objetivo principal

Obter eficiência fotocatalítica e propriedades autolimpantes em argamassa de cimento branco por meio da aspersão superficial de TiO_2 P25.

2.2 – Objetivos específicos

Confeccionar CPs de argamassa de cimento branco, cal hidratada, areia e água com superfície autolimpante.

Avaliar a capacidade de autolimpeza dos CPs de argamassa sob radiação solar e radiação ultravioleta.

Avaliar a eficiência fotocatalítica dos CPs de argamassa na degradação de rodamina-B (RhB) em solução aquosa sob radiação ultravioleta e radiação solar.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam entre os diversos processos de oxidação e redução que analisam a degradação de substâncias contaminantes estudados pela ciência dos materiais.

A característica principal que define os POAs é a formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) no início da reação que desencadeia o processo de degradação de contaminantes. Devido sua alta reatividade ($E^0 = 2,8\text{V}$), o radical hidroxila é conhecido por ser altamente oxidante e ter alta eficiência de degradação sobre diversas classes de compostos¹⁸. O processo de formação do radical hidroxila envolve diferentes materiais como, por exemplo, materiais semicondutores como o TiO_2 na presença de radiação ultravioleta¹⁹.

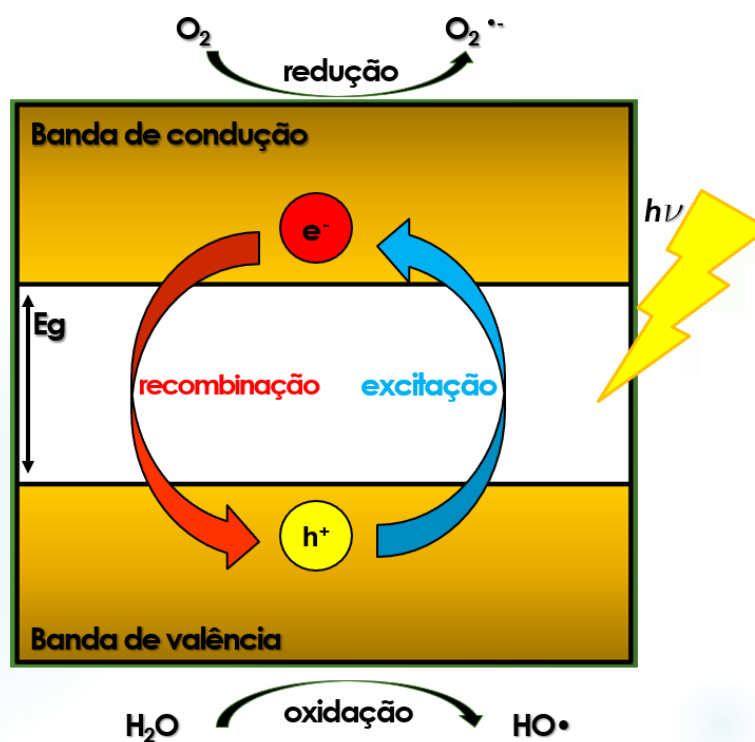
Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em duas classificações distintas: homogêneo e heterogêneo. Os processos homogêneos são caracterizados pela ausência de um fotocatalisador no estado sólido enquanto os processos heterogêneos caracterizam-se pela presença de materiais catalisadores. Os catalisadores são materiais semicondutores que tem por objetivo iniciar ou acelerar reações químicas. Materiais fotocatalisadores, por definição, possuem a capacidade de desempenhar a função catalítica somente quando são irradiados por um comprimento de onda específico^{18,20}.

3.1.1. – Fotocatálise

O TiO_2 , bem como todo material semicondutor, é constituído por duas regiões energéticas chamadas de banda de valência (BV) e banda de condução (BC). A banda de valência é uma região de mais baixa energia, preenchida por elétrons sem mobilidade que podem migrar para a banda de condução, de maior energia. Para que ocorra a migração de um elétron da banda de valência para a banda de condução é necessário que seja fornecida energia igual ou superior a diferença energética entre as bandas, chamada de *bandgap*. Quando o processo ocorre por meio da exposição à radiação eletromagnética, dá-se o nome de fotocatalise²¹. O processo de transferência do elétron para a banda de

condução (e^-) gera um buraco na banda de valência (h^+), formando um par elétron-buraco. Como consequência, no entorno do fotocatalisador, pode ocorrer a formação de radicais que são responsáveis pela degradação de moléculas orgânicas no processo de fotocatalise¹². Uma representação esquemática do fenômeno da fotoexcitação é mostrada na Figura 1 a seguir.

Figura 1 - Representação esquemática da fotoexcitação de um material semiconductor e a geração de radicais.

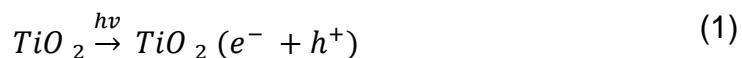


Fonte: Adaptado¹⁸.

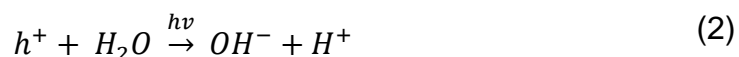
O fenômeno fotocatalítico pode ocorrer de duas maneiras distintas: direta ou indiretamente. Dá-se o nome de fotocatalise direta quando a molécula do contaminante é adsorvida pela superfície do material semiconductor e reage diretamente com os portadores de carga fotoexcitados (e^- e h^+). Por outro lado, a fotocatalise indireta é caracterizada pela degradação dos contaminantes por meio da interação com os radicais hidroxila (OH^\bullet) e superóxido ($O_2^{\bullet-}$) formados no processo de fotoexcitação do catalisador²².

De acordo com Maranhão (2009)⁷, o processo fotocatalítico tem início quando incide sobre o material semiconductor radiação na faixa adequada. Dessa

forma, ocorre o deslocamento de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando o par elétron/buraco:



A ausência de elétrons da banda de valência interage com a água adsorvida na superfície, dissociando-a em OH^- e H^+ :



A ausência de elétrons na banda de valência (h^+) age na molécula de OH^- , dissociada da água, formando o radical hidroxila ($OH\bullet$).



Simultaneamente, o elétron deslocado para a banda de condução reduz o oxigênio, formando o ânion superóxido:



Outro possível mecanismo de degradação é formado quando o ânion superóxido reage com o íon H^+ dissociado da água para formar radicais hidroperóxidos:



É necessário salientar que a eficiência fotocatalítica está diretamente ligada ao tempo em que os portadores de carga fotoexcitados permanecem disponíveis. Uma vez formado o par elétron-buraco existe a possibilidade de acontecer um fenômeno chamado recombinação. O processo de recombinação

é caracterizado pela liberação da energia absorvida em forma de calor quando o elétron fotoexcitado retorna à banda de valência, cessando o processo fotocatalítico.



Além do processo de recombinação, outros três importantes fatores podem influenciar o desempenho do processo fotocatalítico: a estrutura cristalina do material semicondutor, o tamanho e a quantidade de partículas fotoativadas²³.

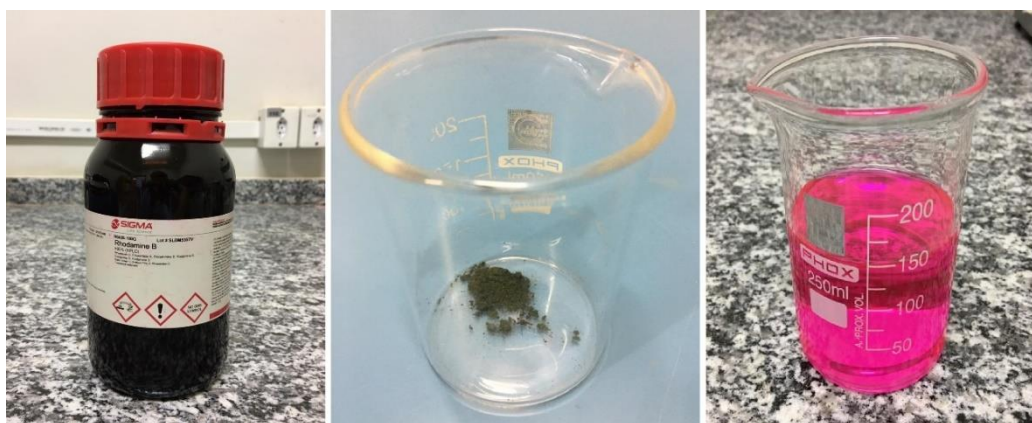
As substâncias formadas na superfície do material semicondutor são fortemente oxidantes e degradantes e podem reagir com compostos orgânicos, inorgânicos e sujidades causando sua dissociação e desintegração²⁴. A precipitação da chuva promove o arraste de partículas aderidas na superfície do substrato, permitindo novos ciclos de fotoativação do material semicondutor⁷.

A fotocatalise se destaca entre os processos oxidativos avançados pelo baixo custo dos materiais fotocatalisadores, a velocidade em que a reação acontece, por dispensar a utilização de reagentes químicos e não haver produção de reações secundárias²⁵. A eficiência do processo fotocatalítico pode ser avaliada por meio da análise da degradação de corantes e contaminantes orgânicos. Neste trabalho, a eficiência do processo fotocatalítico estudado foi avaliada por meio da análise da degradação do corante RhB.

3.1.2 Rodamina B

A RhB é um corante sintético amplamente utilizado em setores industriais para pigmentação em tecidos, couros, tintas e plásticos²⁶. É frequentemente encontrado em forma de pó e apresenta coloração esverdeada. Contudo, quando em solução aquosa, apresenta coloração avermelhada, como ilustra a Figura 2:

Figura 2 - Rodamina B (SIGMA) em pó e em solução aquosa.

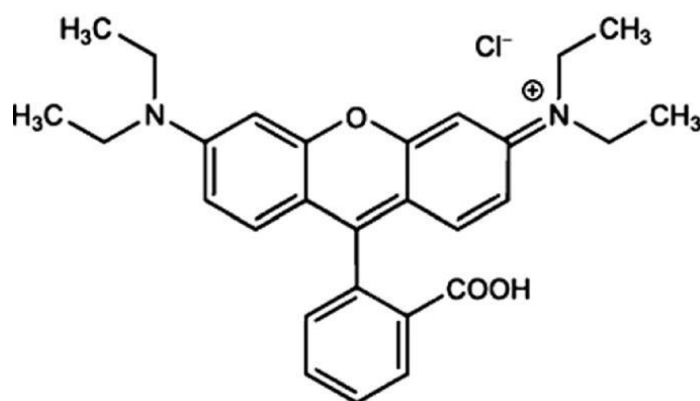


Fonte: O próprio autor.

O descarte incorreto da RhB pode causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana. Seu descarte incorreto em rios e lagos, por exemplo, provoca uma elevada toxicidade e baixa transparência da água, alterando severamente o habitat do meio aquático. Quando em contato com o corpo humano, a RhB pode causar irritação aos olhos, pele e sistema respiratório²⁶⁻²⁷.

A RhB é amplamente utilizada como contaminante em pesquisas na área de ciência dos materiais para avaliar a eficiência da atividade fotocatalítica de materiais semicondutores e sua estrutura molecular é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura molecular da RhB.

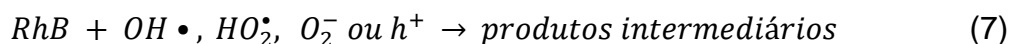


Fonte: Qi et al. (2014).²⁸

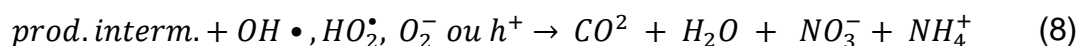
A degradação da RhB durante o processo fotocatalítico ocorre devido à interação direta das moléculas do corante com os portadores de carga foto gerados na superfície do material semicondutor e de maneira indireta, por

meio da ação dos radicais $OH \bullet$, O_2^- , e HO_2^\bullet . Entretanto, o radical hidroxila exerce o papel principal de degradação do corante durante o processo fotocatalítico²⁹⁻³⁰.

Ao interagir com os agentes oxidantes, as moléculas de RhB se degradam e surgem produtos intermediários:



Os produtos intermediários, durante a continuação do processo fotocatalítico, reagem com os agentes oxidantes até atingir a degradação total, obtendo como subproduto dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), conforme apresentado na equação 8³⁰⁻³¹:



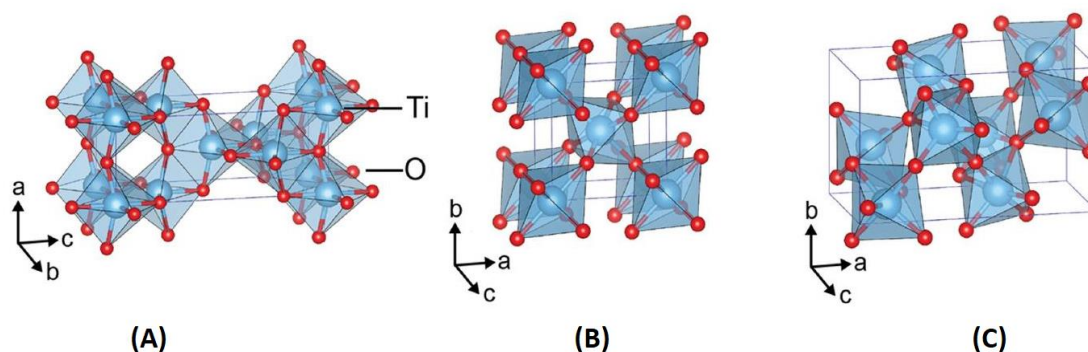
Neste trabalho, a RhB foi utilizada como material contaminante e sua degradação foi utilizada como parâmetro de eficiência fotocatalítica em função de diferentes concentrações de TiO_2 aspergidos superficialmente sobre CPs de argamassa de cimento branco.

3.2 – Dióxido de titânio

O TiO_2 é um material semicondutor que tem atraído grande interesse em pesquisas devido a sua enorme variedade de aplicações nos mais diversos ramos da indústria. Sua ampla gama de aplicações está fortemente relacionada às propriedades óticas e elétricas do elemento, cujo *gap* de energia encontra-se na região ultravioleta³².

Também conhecido por titânia ou titânio branco, o TiO_2 é comumente encontrado em forma de pó e possui coloração branca em seu estado puro³³. Suas três fases cristalográficas, anatase, rutilo e bruquita são ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Estruturas cristalinas das fases (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.



Fonte: HAGGERTY, J. E. S. *et al.* (2017)³⁴.

A anatase é a fase cristalográfica mais utilizada para aplicações fotocatalíticas devido seu forte poder oxidante quando exposta à radiação ultravioleta, além de apresentar atoxicidade e ser quimicamente estável¹⁶. Por apresentar um *bandgap* de 3,2 eV, possui pico de absorção de energia em 387nm³⁵. A anatase é uma fase cristalográfica metaestável, visto que ao ser submetida a elevadas temperaturas, pode transformar-se em rutilo. Contudo, este processo é irreversível³⁵. A estrutura cristalina da anatase é tetragonal e sua forma é mais alongada e possui maior volume do que a rutilo, tornando-a menos densa³².

O rutilo possui elevado índice de refração, o que justifica sua coloração branca e sua ampla utilização como pigmento em tintas¹⁶. Também é encontrado no setor de cosméticos, especialmente em protetor solar devido sua capacidade de absorver a radiação solar no comprimento de onda do ultravioleta³⁶. O pico de absorção do rutilo é da ordem de 414 nm, cujo *gap* correspondente é 3,0 eV³⁵.

A bruquita recebeu este nome em homenagem a um mineralogista inglês chamado HJ Brooke. De maneira geral, é a fase cristalográfica menos estudada devido ao desinteresse comercial nesta fase cristalográfica por não ser estável termicamente⁷.

3.2.1. – Atividade fotocatalítica do TiO₂

Devido sua elevada capacidade de degradar poluentes, sua atoxicidade e seu relativo baixo custo de aplicação a utilização do TiO₂ como material semiconductor é amplamente difundida e alguns trabalhos evidenciam o melhor desempenho da fase anatase para fins fotocatalíticos quando comparados a fase rutilo^{13,20}. Entre as características que contribuem para a melhor atividade fotocatalítica da anatase está sua área superficial (área/volume): quanto maior a área superficial do material semiconductor maior será a capacidade deste adsorver moléculas e partículas em sua superfície, aumentando assim a eficiência da degradação³⁵.

Além de possuir maior área superficial em relação a rutilo, o tempo em que os portadores de carga fotoexcitados da anatase permanecem disponíveis é de 10 nanosegundos, enquanto a fase rutilo apresenta-os disponíveis por menos de 1 nanosegundo³⁷. De acordo com Xu et al (2011), a diferença entre o *bandgap* das fases cristalinas anatase e rutilo é responsável pela maior disponibilidade dos portadores de carga da fase anatase. Por apresentar *bandgap* indireto, os portadores de carga da fase anatase tem maior dificuldade em realizar a recombinação, o que permite que seus portadores de carga fotogerados permaneçam disponíveis por mais tempo. Por apresentar *bandgap* direto, a fase rutilo, conseqüentemente, apresenta maior taxa de recombinação em relação a anatase³⁷.

A mobilidade dos portadores de carga no interior do material semiconductor também é um fator decisivo para garantir a eficiência fotocatalítica. O tempo de vida e a mobilidade do par elétron-buraco estão relacionados: quanto maior o tempo de vida e a mobilidade dos portadores de carga no interior do material semiconductor, maior será a eficiência fotocatalítica. A fase anatase proporciona maior mobilidade para os portadores de carga em relação à fase rutilo, justificando sua melhor eficiência fotocatalítica quando em estado puro¹³.

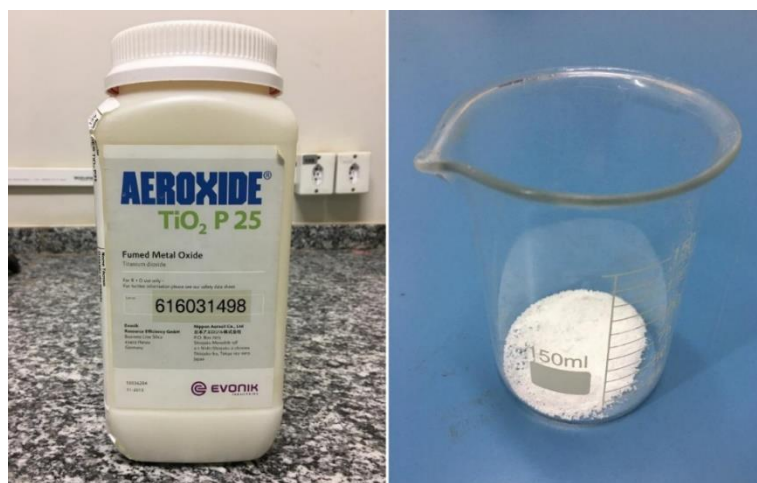
3.2.2. – Heterojunção

Como visto anteriormente, as diferentes fases cristalográficas em que o TiO_2 pode ser encontrado são responsáveis pela sua ampla gama de aplicações. Trabalhos presentes na literatura evidenciam que a mistura entre as fases anatase e rutilo pode contribuir para o aumento da eficiência fotocatalítica do material¹⁴.

A utilização da mistura de fases anatase-rutilo tem por objetivo principal o fenômeno de heterojunção, proporcionando o movimento dos portadores de carga foto gerados entre as fases, reduzindo a taxa de recombinação do par elétron-buraco e, conseqüentemente, aumentando a eficiência fotocatalítica³⁸⁻³⁹.

Para que o fenômeno de heterojunção ocorra é necessário um alinhamento entre as bandas de valência e de condução das estruturas polimórficas. Através da interface entre rutilo e anatase é possível acontecer o movimento dos portadores de carga entre elas. Por apresentar maior afinidade eletrônica, a anatase é responsável por receber os elétrons (e^-) da banda de condução da fase rutilo. As lacunas (h^+), por sua vez, fazem o caminho inverso e migram da banda de valência da anatase para a banda de valência do rutilo. Dessa forma, os portadores de carga permanecem por um período maior na superfície do TiO_2 , elevando a eficiência fotocatalítica^{14,38-41}. A Figura 5 apresenta um TiO_2 comercial constituído de uma mistura das fases anatase e rutilo.

Figura 5 - AEROXIDE® TiO_2 P 25.



Fonte: O próprio autor.

3.2 – Argamassa e TiO₂

A argamassa é caracterizada, de acordo com a ABNT NBR 13281:2005⁴², como uma mistura homogênea de agregado miúdo, aglomerantes e água com propriedades de aderência e endurecimento. Por se tratar de um material versátil, a argamassa pode assumir diferentes funções: assentamento de materiais cerâmicos, rejuntamento de pisos e revestimento de parede⁴³. Por ficar exposta à radiação UV, a argamassa de revestimento externo com finalidade decorativa foi o objeto de estudo do presente trabalho.

A argamassa de revestimento é utilizada para recobrir muros, tetos e paredes e é frequentemente elaborada em camadas: chapisco, com a finalidade de gerar aderência das demais camadas, emboço, com a finalidade de corrigir irregularidades e, por fim, reboco, responsável pelo acabamento decorativo⁴³. Nesse sentido, materiais de construção civil como a argamassa com adição de TiO₂ vem sendo empregada em alguns países como a Itália desde 1996 onde o cimento Portland com efeito fotocatalítico foi patenteado pelo Italcementi Group e teve sua primeira aplicação na igreja Dives in Misericórdia com a finalidade de garantir a durabilidade da coloração branca impedindo o acúmulo de sujidades⁶.

4 - MATERIAIS

Serão apresentados, neste capítulo, os materiais utilizados para a realização do programa experimental do trabalho.

4.1 – Cimento Portland Branco

O cimento utilizado neste trabalho foi o cimento Portland branco (CPB), produzido no México pela CEMEX® e distribuído pela Aditex® no Brasil em embalagens de 25 kg. De acordo com o fabricante, trata-se de um aglomerante hidráulico composto de calcário, argila e minério de ferro, indicado para aplicações diversas onde deseja-se obter grande alvura.

4.2 – Cal Hidratada

A cal hidratada utilizada neste trabalho foi a cal hidratada CH III Itaú, produzida pela Votorantim® e comercializada em embalagens de 20 kg. De acordo com o fabricante, é composta de hidróxidos de cálcio e magnésio, ideal para conferir plasticidade, aderência e durabilidade à argamassa.

4.3 – Areia

O agregado miúdo utilizado neste trabalho foi areia natural gentilmente fornecida pelo Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP.

4.4 – TiO₂

Na realização deste trabalho foi utilizado TiO₂ Evonik AEROXIDE® P25. Trata-se de um material composto de aproximadamente 75% anatase e 25% rutilo, podendo ainda conter um percentual amorfo⁴⁴. Devido seu alto grau de pureza (>99,50%), elevada área superficial e sua combinação entre as fases anatase e rutilo, é indicado para fotocatalisador na produção de materiais de construção autolimpantes⁴⁵.

4.5 – Água

A água utilizada na confecção da argamassa foi proveniente da rede pública de abastecimento local, fornecida pelo Departamento de Água e Esgoto da Estância Turística de Ilha Solteira – SP.

5 – PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesse capítulo serão apresentados os métodos de caracterização dos materiais, o processo de confecção dos CPs de argamassa e os procedimentos adotados para realizar os ensaios fotocatalíticos.

5.1 – Técnicas de caracterização

5.1.1 – Difração de raios-X

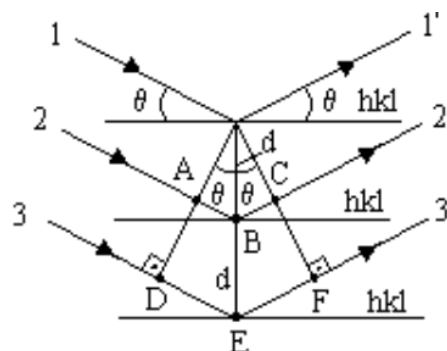
A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é utilizada na caracterização da estrutura cristalina de materiais por meio da incidência de um feixe de radiação eletromagnética de alta energia e baixo comprimento de onda sobre o material estudado.

As ondas que compõem o feixe de raios-X sofrem difração ao incidirem sobre os planos cristalinos da amostra e, para que a interação entre elas seja construtiva é necessário satisfazer a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Quando a interação entre duas ondas do feixe de raios-X é construtiva ocorre um pico de intensidade, o que possibilita caracterizar a cristalinidade do material estudado. A Figura 6 apresenta uma representação esquemática da difração de ondas nos planos cristalinos de um determinado material.

Figura 6 - Difração de ondas em planos cristalinos.



Fonte: BLEICHER E SASAKI (2000)⁴⁶

Por meio da técnica de difração de raios-X é possível obter o tamanho médio dos cristalitos, determinado pela equação de Scherrer⁴⁷:

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (8)$$

Na equação 8, λ é o comprimento de onda dos raios-X, k é a constante de forma das partículas, θ é o ângulo de interferência e B é a largura do meio do pico de intensidade.

Também é possível estimar, por meio do difratograma do raios-X, o percentual de fases anatase e rutilo em uma amostra de TiO_2 utilizando a equação 9^{48,47}:

$$W_R = \frac{I_R}{0,884I_A + I_R} \quad (9)$$

Na equação 9, W_R é o percentual de fase rutilo que compoe a amostra e I_A e I_R são as intensidades dos picos de difração característicos das fases anatase e rutilo, respectivamente.

A técnica DRX foi utilizada neste trabalho para caracterização do TiO_2 Evonik AEROXIDE® P25 e do CPB utilizado. Uma pequena amostra do material foi colhida e devidamente acomodada sob a porta amostra de vidro. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da empresa Shimadzu, modelo XRD-6000, que fornece radiação de $\text{Cu-K}\alpha_1$ com comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Foi utilizada a configuração de varredura θ - 2θ , com faixa angular de varredura variando de 10° até 65° e velocidade angular de $1,0^\circ/\text{min}$ para o TiO_2 e, para o CPB, foi utilizada uma faixa angular de varredura variando de 5° até 70° , com velocidade angular de $1,0^\circ/\text{min}$.

5.1.2 – Espectroscopia de UV-vis

O ensaio de espectrofotometria utilizando radiação no espectro ultravioleta e visível é um dos métodos mais utilizados em determinações analíticas, podendo ser aplicada em compostos orgânicos e inorgânicos na identificação de grupos funcionais ou moléculas, além de determinações quantitativas de grupos absorventes⁴⁹.

A espectroscopia UV-vis consiste na incidência de um feixe de energia radiante sob a amostra confinada em uma cubeta de quartzo. Ao interagir com a solução, parte da energia emitida é absorvida e a energia do feixe de luz que atravessa a amostra é captada por um detector, registrando sua intensidade. A razão entre a intensidade da luz emitida pela fonte e a intensidade luz captada pelo detector, após a interação com a amostra, permite obter a energia de gap da substância em análise⁴⁹.

A espectroscopia UV-vis foi utilizada neste trabalho para verificar a eficiência de degradação do corante RhB em solução aquosa na concentração padrão de 10mg/L. Para realização do ensaio foi utilizado o equipamento Varian – CARY 50 Conc.

5.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de caracterização microestrutural de amostras mais versátil utilizada nos dias de hoje é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Devido a sua capacidade de ampliação de milhares de vezes, o equipamento possibilita a análise da morfologia de amostras sólidas, podendo ser empregada nas mais diversas áreas, como engenharia de materiais, ciências biológicas e engenharia metalúrgica e de minas⁵⁰.

O ensaio consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro produzido a partir de um filamento de Tungstênio aquecido submetido à uma diferença de potencial da ordem de 1 a 50 kV. O feixe de elétrons é, então, focalizado sobre a amostra por meio de lentes eletromagnéticas. Os sinais provenientes da interação do feixe incidente com a superfície da amostra são

recolhidos por um detector, cujas informações serão convertidas, formando as imagens que permitirão a visualização, por exemplo da morfologia dos grãos⁵⁰.

O equipamento utilizado neste trabalho para estudar a superfície dos CPs e a morfologia do TiO₂ Evonik AEROXIDE® P25 foi o modelo EVO LS15, fabricado pela ZEISS.

5.1.4 – Determinação da massa unitária em estado solto e compactado

A determinação da massa unitária em estado solto e em estado compactado do agregado miúdo (areia) é regulamentada pela NBR NM 45:2006⁵¹.

O “método de ensaio C” foi utilizado para determinar a massa unitária em estado solto e consiste no preenchimento de um recipiente com massa e volume conhecidos com um auxílio de uma concha a uma altura inferior a 50 mm da borda superior do recipiente.

O “método de ensaio A” foi utilizado para determinar a massa unitária em estado compactado e consiste no preenchimento de um recipiente com massa e volume conhecidos sendo que, a cada terço do volume preenchido foram distribuídos uniformemente 25 golpes com uma haste de adensamento.

No método, após o preenchimento é necessário realizar a rasura e a higienização do recipiente antes de registrar a massa do recipiente mais seu conteúdo. A massa unitária do agregado é, então, calculada por meio da equação 10⁵¹:

$$\rho = \frac{m_{ar} - m_r}{V} \quad (10)$$

Onde ρ é a massa unitária da areia, m_{ar} é a massa do recipiente mais o agregado, m_r é a massa do recipiente e V é o volume do recipiente. A Figura 7 ilustra o procedimento realizado⁵¹.

Figura 7 - Determinação da massa unitária em estado solto e compactado do agregado miúdo.



Fonte: O próprio autor.

5.1.5 – Determinação da curva granulométrica

A determinação da composição granulométrica do agregado miúdo (areia) é regulamentada pela NBR NM 248:2003⁵². O ensaio consiste na agitação mecânica de uma amostra do agregado miúdo sobre uma torre de peneiras sucessivas com abertura de malha decrescente. Enquanto é agitado, o agregado miúdo é segregado em diversas faixas granulométricas padronizadas e, de acordo com a porcentagem retida em cada peneira é possível determinar sua distribuição granulométrica. O diâmetro máximo do agregado miúdo corresponde à abertura nominal da malha da peneira na qual a porcentagem retida acumulada é inferior a 5% em massa. O módulo de finura (MF) é obtido por meio da soma das porcentagens retidas acumuladas nas peneiras dividida por 100.

A Figura 8 apresenta o aparato utilizado para a determinação da distribuição granulométrica da areia utilizada para a moldagem dos CPs de argamassa.

Figura 8 - Ensaio de granulometria para o agregado miúdo.



Fonte: O próprio autor.

5.1.6 – Ensaio de compressão axial

O ensaio de compressão axial para o cimento Portland é regulamentado pela NBR 7215:2019⁵³ e consiste no processo de confecção, cura, capeamento e rompimento dos CPs em prensa hidráulica. A Figura 9 apresenta os CPs moldados para determinação da resistência à compressão do cimento Portland utilizado.

Figura 9 – A) Molde metálico, B) Corpos de prova para ensaio de compressão axial e C) Prensa hidráulica para rompimento dos CPs.



Fonte: O próprio autor.

5.2 – Confecção dos corpos de prova de argamassa

5.2.1 – Confeção dos corpos de prova para avaliação fotocatalítica

Para avaliar a degradação da RhB em solução aquosa e analisar a capacidade autolimpante da argamassa fotocatalítica foram confeccionados CPs cilíndricos com 5,0 cm de diâmetro e 3,0 cm de altura. Foi utilizado o Cimento Portland Branco CEMEX® (CPB 50), Cal Hidratada Votorantim® (CH III), areia e água. Por se tratar de uma argamassa para revestimento, o traço utilizado para a confecção dos CPs foi 1:2:8 (cimento:cal:areia), com o fator água/aglomerante (A/g) de 0,8. A Figura 10 ilustra os materiais utilizados para confecção da argamassa.

Figura 10 - Materiais utilizados para a confecção da argamassa.



Fonte: O próprio autor.

A homogeneização dos materiais foi realizada por meio de um misturador mecânico. Inicialmente foram adicionados o CPB e a cal hidratada e misturados mecanicamente por 60 segundos. Então, a areia foi adicionada e todos os materiais secos foram homogeneizados durante 60 segundos. Por fim, adicionou-se a água e o equipamento permaneceu ligado durante 90 segundos. A composição de cada etapa do processo de confecção da argamassa está representada na Figura 11.

Figura 11 - Preparação da argamassa. **a)** Cimento; **b)** Cimento + Cal; **c)** Cimento + Cal + Areia; **d)** Cimento + Cal + Areia + Água.

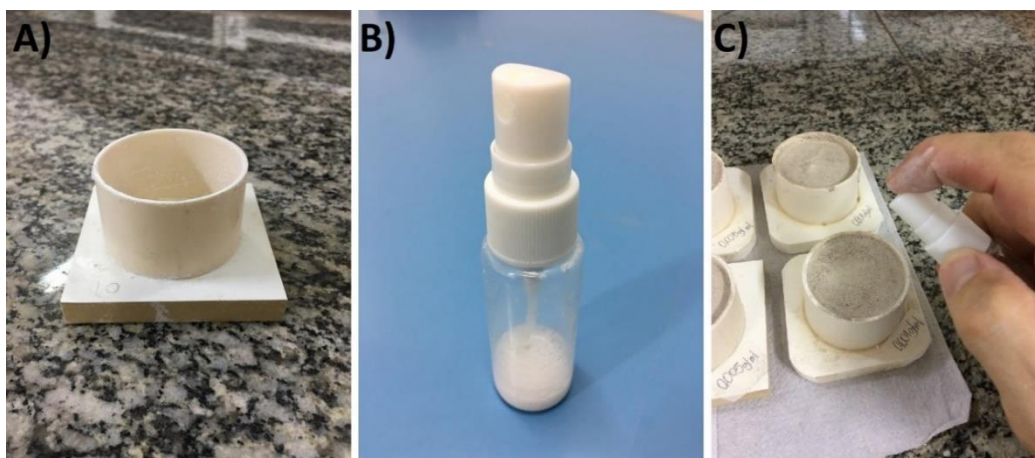


Fonte: O próprio autor.

Imediatamente após a confecção da argamassa foi iniciada a moldagem dos CPs cilíndricos. Os moldes foram completamente preenchidos com argamassa e, utilizando uma espátula metálica foi realizada a rasura da superfície.

Imediatamente após o preenchimento dos moldes, os CPs receberam uma aspersão superficial de 0,100g, 0,030g, 0,005g ou 0,001g de TiO_2 P 25 diluídos em 1,0 ml de água. Para cada lote confeccionado foram moldados três CPs para cada concentração de TiO_2 P 25, bem como o exemplar nulo (controle, sem TiO_2). A aspersão superficial foi realizada borrifando toda a solução presente no interior do frasco, conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Confecção dos corpos de prova. **A)** Molde cilíndrico; **B)** Frasco borrifador; **C)** Aspersão superficial.



Fonte: O próprio autor.

Por fim, os CPs permaneceram sob abrigo de luz durante 24 horas em processo de cura antes de serem desmoldados e identificados.

Figura 13 - Corpo de prova de argamassa branco pronto para utilização.



Fonte: O próprio autor.

5.2.2 – Confeção dos corpos de prova de argamassa para ensaio de compressão axial

O processo de confecção da argamassa para os CPs destinados ao ensaio de compressão axial seguiu o mesmo procedimento anteriormente descrito para confecção dos CPs para ensaio fotocatalítico. Contudo, de acordo com a NBR 7215:2019⁵³, o preenchimento dos moldes metálicos de 5,0 cm de diâmetro e 10,0 cm de altura foi realizado em quatro camadas aproximadamente iguais recebendo, a cada camada, 30 golpes uniformemente distribuídos com o auxílio de um soquete metálico. Após a moldagem, os CPs ainda nos moldes permaneceram 24 horas no processo de cura ao ar. Após a desmoldagem, foram submetidos à cura úmida até que completassem os 28 dias de idade para realização do ensaio de compressão axial. A Figura 14 ilustra os CPs confeccionados para realizar o ensaio de compressão axial.

Figura 14 - Corpos de prova cilíndricos para ensaio de resistência à compressão axial.

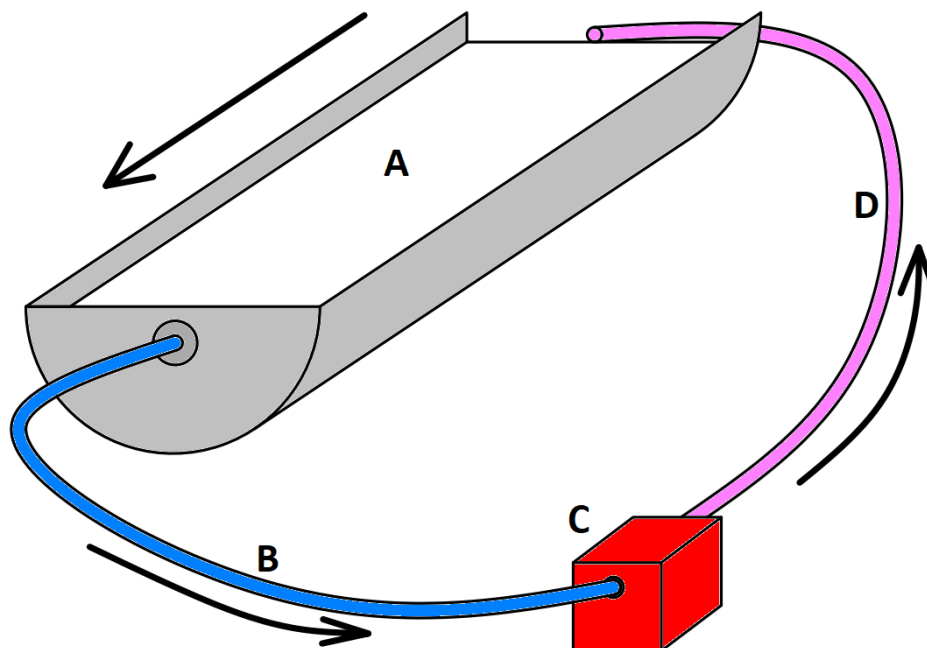


Fonte: O próprio autor.

5.2.3 – Confeção da canaleta com revestimento argamassado

Com a finalidade de analisar a degradação do corante RhB em meio aquoso sob radiação solar foi desenvolvida uma canaleta com revestimento argamassado contendo aspensão de TiO_2 P 25 em sua superfície. Para tal, foi utilizado um cano de PVC cortado ao meio com 70,00 cm de comprimento e 23,00 cm de largura. A canaleta foi fixada sobre uma base horizontal e, posteriormente preenchida com argamassa de cimento branca. Sob a superfície da argamassa foram aspergidos 8,20 g de TiO_2 dissolvidos em um borrifador contendo 82 ml de água. A Figura 15 apresenta uma representação esquemática do aparato:

Figura 15 – Representação esquemática do aparato. A) Canaleta; B) Mangueira de retorno; C) Reservatório; D) Mangueira de alimentação.

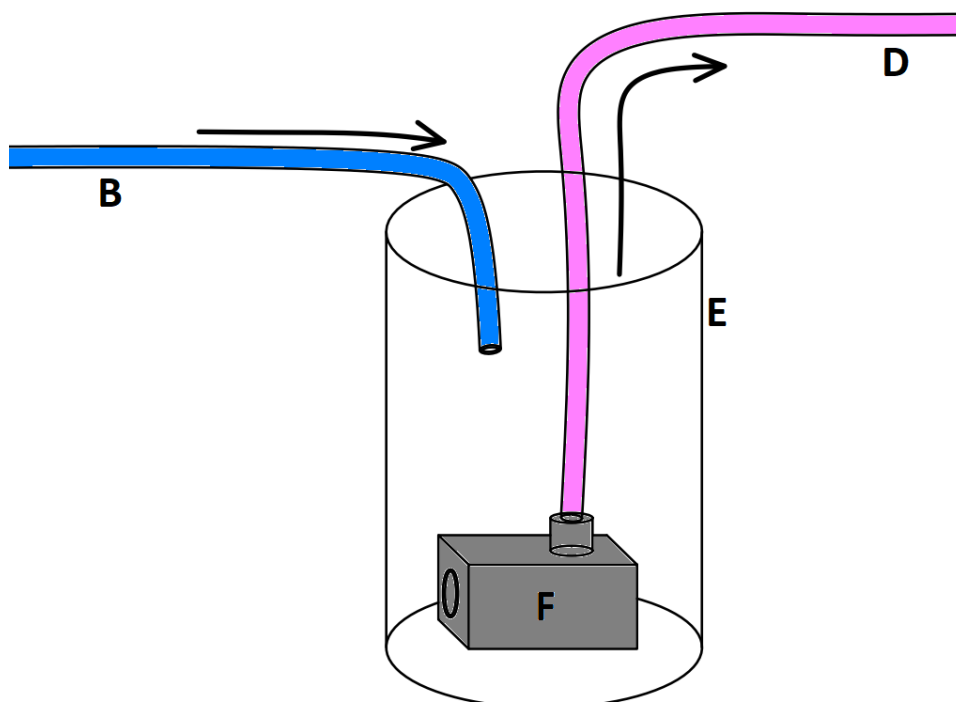


Fonte: O próprio autor.

O sistema é composto por um reservatório (C) que armazena a solução de RhB. Ao ser bombeada, é conduzida por meio da mangueira de alimentação (D) até a superfície da canaleta (A). Após percorrer toda a superfície de argamassa, a solução retorna ao reservatório (C) por meio da mangueira de retorno (B).

O reservatório (C) do sistema é composto por uma caixa opaca de isopor que abriga um béquer de vidro (E). Para garantir a circulação da solução de dentro do reservatório para a canaleta foi utilizada uma bomba de aquário (F) XTPUMP de 15 W de potência, ilustrados na Figura 16.

Figura 16 - Detalhamento do equipamento no interior do reservatório. B) Mangueira de retorno; F) Bomba elétrica; E) Béquer; D) Mangueira de alimentação.



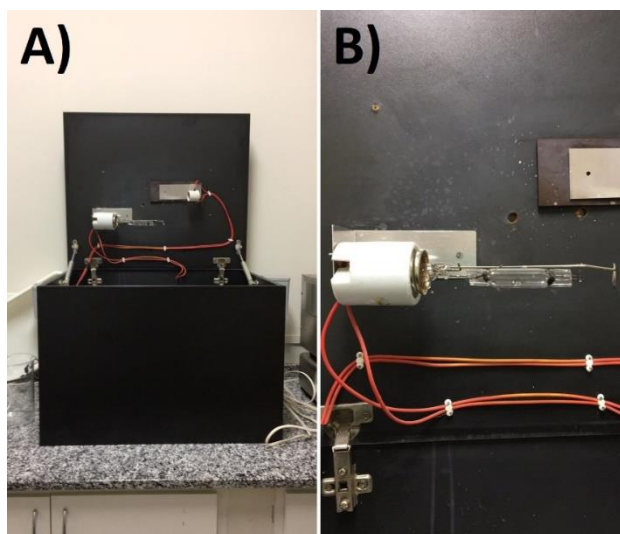
Fonte: O próprio autor.

5.3 – Ensaios fotocatalíticos

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados para avaliar a velocidade de degradação da RhB em solução aquosa e a eficiência da autolimpeza dos CPs e a metodologia dos ensaios está descrita a seguir.

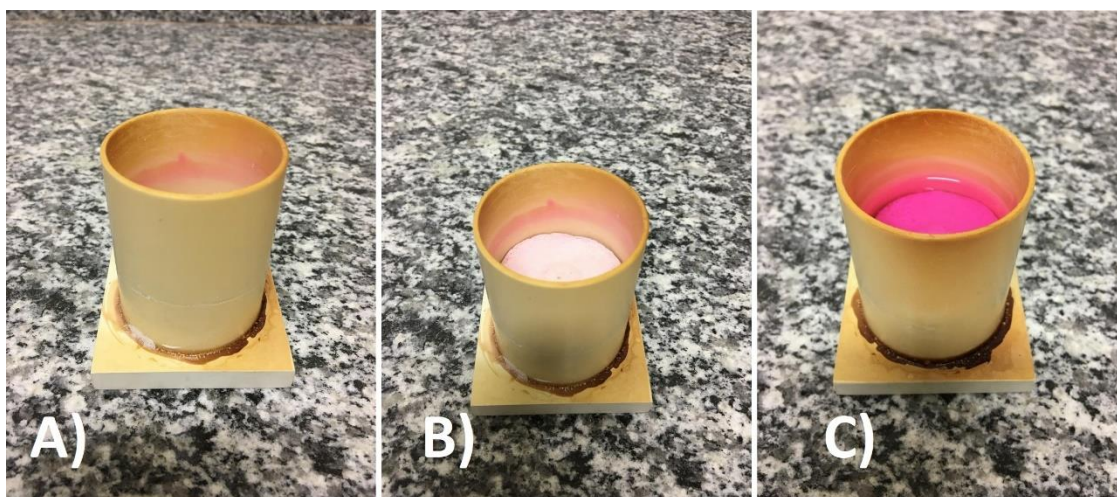
5.3.1 - Fotocatálise com luz ultravioleta

Para realização dos ensaios fotocatalíticos foi utilizado um reator composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W sem o bulbo para que a radiação ultravioleta não interaja com o fósforo presente no mesmo. A Figura 17 ilustra A) o reator fotocatalítico e B) o detalhe da lâmpada em seu interior:

Figura 17 - Reator fotocatalítico.

Fonte: O próprio autor.

Para analisar a eficiência da degradação da RhB foi utilizado um molde cilíndrico de 5,0 cm de diâmetro e 6,0 cm de altura. No interior de molde foi colocado o CP de argamassa e, posteriormente, preenchido o restante do volume com 55,0 ml de uma solução de RhB com concentração igual a 10,0 mg/L, conforme ilustra a Figura 18.

Figura 18 - Ensaio fotocatalítico. A) Molde cilíndrico; B) Corpo de prova no interior do molde cilíndrico; C) Solução de RhB no interior do molde.

Fonte: O próprio autor.

Para que o TiO_2 P 25 na superfície do CP seja fotoexcitado, dando início ao processo de fotocatalise, o molde foi centralizado no reator fotocatalítico com

a lâmpada acesa e alíquotas de 2,0 ml foram coletadas a cada 15 minutos e submetidas ao ensaio de espectroscopia UV-vis.

De maneira análoga, com a finalidade de avaliar a autodegradação da RhB, uma amostra foi inserida em um béquer de vidro esterilizado, submetido ao reator fotocatalítico e alíquotas foram colhidas a cada 15 minutos sob radiação UV e submetidas ao ensaio de espectroscopia UV-vis.

5.3.2 - Fotocatálise com luz solar

Para avaliar a eficiência fotocatalítica do TiO₂ P 25 sob luz solar foi utilizada a canaleta argamassada descrita no tópico “5.2.3 – Confecção da canaleta com revestimento argamassado”. O aparato foi exposto à radiação solar das 09:00 às 18:00 sendo retirada uma alíquota a cada 60 minutos. A radiação solar incide diretamente sobre a superfície da canaleta, fotogerando os portadores de cargas, que dão origem ao processo fotocatalítico, na superfície do TiO₂ P 25. Enquanto escoar, a solução reage com os radicais, sendo degradada.

Foram necessários quatro litros da solução de RhB, concentração 10mg/L, para garantir o funcionamento ideal do equipamento durante todo o período de análise. A vazão utilizada pelo sistema para garantir um escoamento uniforme da solução sob a canaleta foi de 167 L/h.

O ensaio foi realizado durante quatro dias consecutivos. No dia zero, o ensaio foi realizado sem aspensão superficial de TiO₂, com a finalidade de avaliar a degradação da RhB em contato com a argamassa sob radiação solar. Ao fim deste dia, uma fina camada de argamassa fresca foi depositada sobre a superfície da argamassa sem TiO₂ da canaleta e, então, foi feita a aspensão superficial de TiO₂. A fim de investigar a possível perda de eficiência fotocatalítica do aparato devido ao deslocamento das partículas de TiO₂ P25 na superfície da argamassa pelo fluxo da solução, o ensaio foi realizado novamente por três dias consecutivos e é ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Ensaio da degradação da solução de rodamina B sob radiação solar.

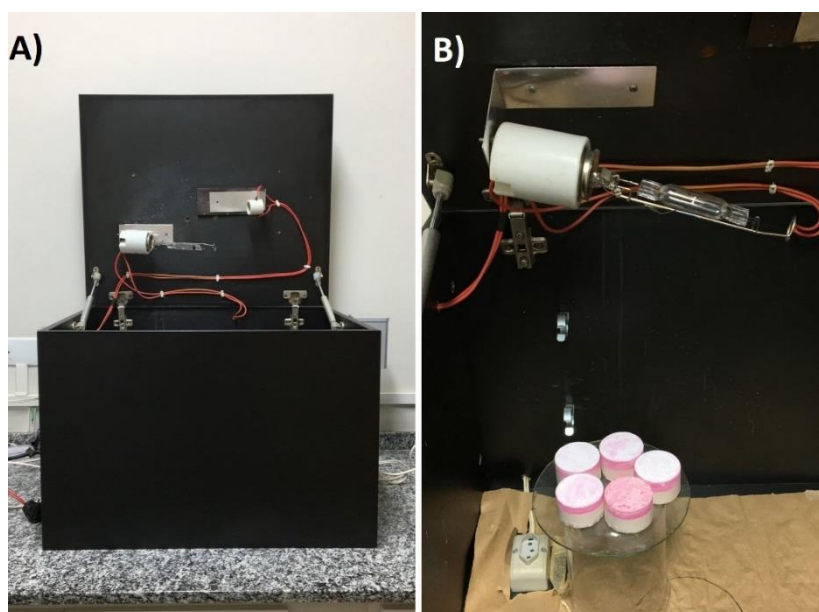


Fonte: O próprio autor.

5.3.3 – Característica autolimpante

Para realização dos ensaios fotocatalíticos foi utilizado novamente o reator equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 150 W sem o bulbo, conforme Figura 20.

Figura 20 – A) Reator fotocatalítico utilizado para avaliação do efeito autolimpante sob radiação ultravioleta. B) Detalhe dos CPs no interior do reator.



Fonte: O próprio autor.

Os CPs cilíndricos foram secos em estufa durante 24 horas sob temperatura de 60 °C e, posteriormente, foram imersos em solução de RhB de 20 mg/L com a finalidade de adquirirem coloração avermelhada, que mostra a contaminação pelo corante. Após 24 horas de imersão os CPs permaneceram secando ao abrigo de luz e, posteriormente, foram submetidos à iluminação do reator fotocatalítico e à iluminação solar. Os CPs submetidos à radiação UV foram fotografados a cada 15 minutos e os CPs expostos à radiação solar foram fotografados por até 45 dias.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

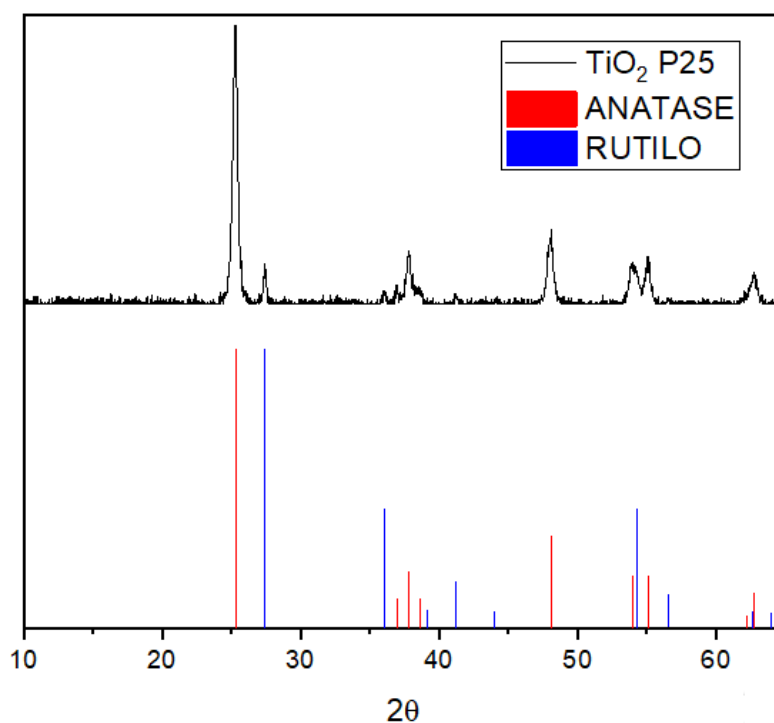
Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio dos procedimentos experimentais apresentados no capítulo 5.

6.1 – Técnicas de caracterização

6.1.1 – Difração de raios-X

O difratograma obtido ao submeter a amostra de TiO₂ P25 ao ensaio de DRX foi comparado com as cartas cristalográficas das fases anatase e rutilo. A Figura 21 apresenta o difratograma da amostra de TiO₂ juntamente com os picos característicos das fases anatase e rutilo.

Figura 21 - Difratograma de raios-X obtido para a amostra e TiO₂ P 25.

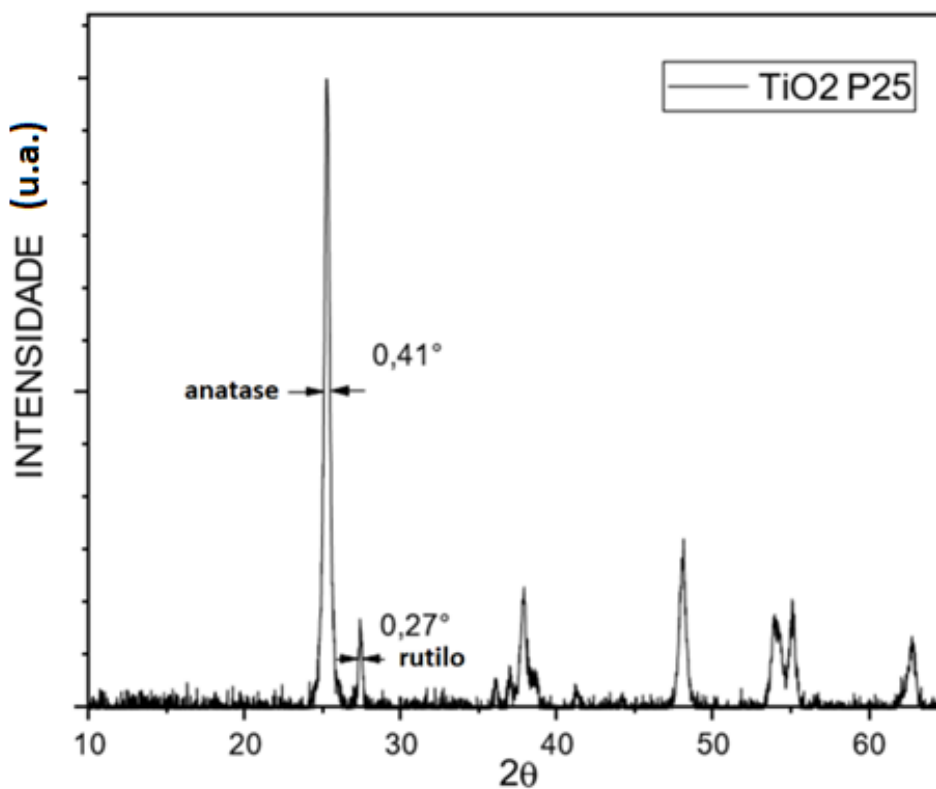


Fonte: O próprio autor.

Através da análise do difratograma, observamos que a amostra apresenta picos de difração referentes às fases anatase e rutilo. O pico principal referente à fase anatase está em $2\theta=25,25^\circ$, mais intenso em relação ao pico referente à fase rutilo, que é apresentado em $2\theta=27,40^\circ$.

Os dados obtidos pela difratograma foram normalizados e foram obtidas as larguras à meia altura dos picos mais intensos de difração para as fases presentes, conforme ilustra a Figura 22.

Figura 22 – Largura à meia altura dos picos característicos das fases anatase e rutilo.



Fonte: O próprio autor.

A partir dos dados obtidos, o tamanho médio dos cristalitos para as diferentes fases foram calculados de acordo com a equação (8), conforme explícito na Tabela 1 e Tabela 2, respectivamente.

Tabela 1 – Resultado do cálculo do tamanho médio dos cristalitos para a fase anatase.

TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO - ANATASE		
VARIÁVEL	MAGNITUDE	UNIDADE
K	0,900	adimensional
λ	1,541	Å (10^{-10} metros)
B (2 θ) (graus)	0,410	graus
B (2 θ) (rad)	0,007	rad
2 θ	25,280	graus
θ	12,640	graus
cos (θ_B)	0,976	rad
T	198,571	Å (10^{-10} metros)

Fonte: O próprio autor.

Tabela 2 – Resultado do cálculo do tamanho médio dos cristalitos para a fase rutilo.

TAMANHO MÉDIO DO CRISTALITO - RUTILO		
VARIÁVEL	MAGNITUDE	UNIDADE
K	0,900	adimensional
λ	1,541	Å (10^{-10} metros)
B (2 θ) (graus)	0,270	graus
B (2 θ) (rad)	0,005	rad
2 θ	27,420	graus
θ	13,710	graus
cos (θ_B)	0,972	rad
T	302,854	Å (10^{-10} metros)

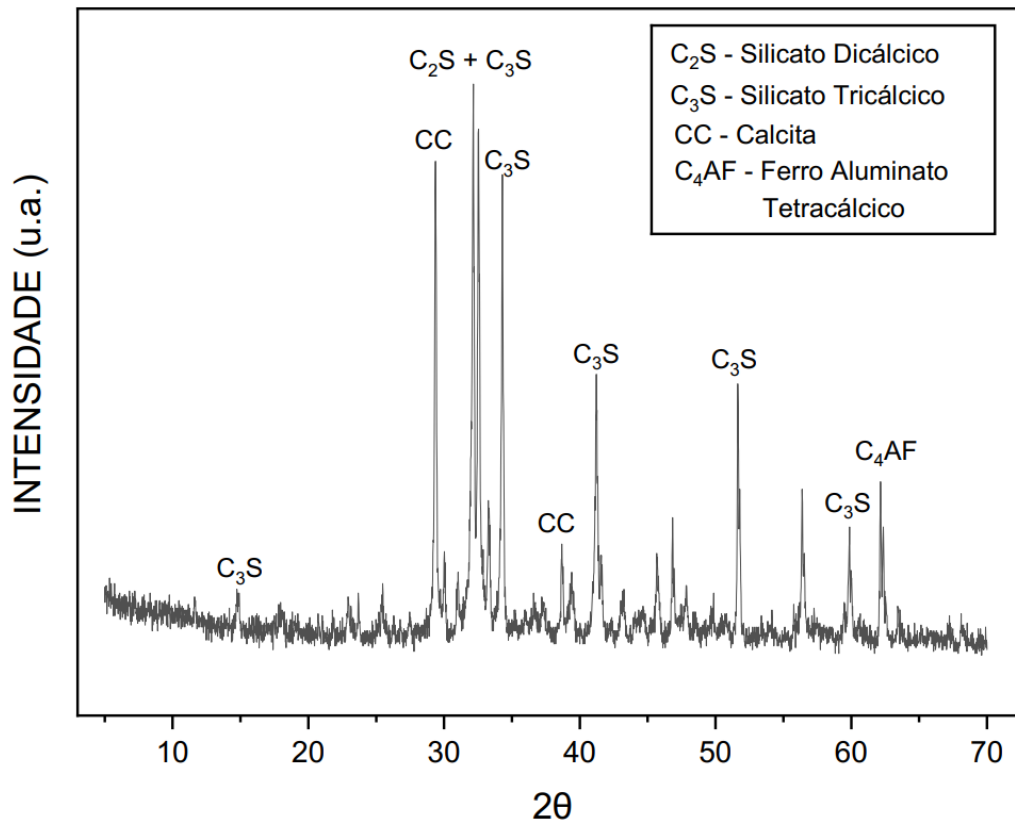
Fonte: O próprio autor.

Na Tabela 1 e na Tabela 2, k é uma constante cujo valor depende da forma da partícula (sendo igual a 0,900 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\lambda_{Cu} = 1,54056$ Å, valor referente à radiação característica emitida pelo cobre), B é a largura em radianos no meio do pico de intensidade, θ é metade do ângulo de difração e t é o tamanho médio do cristalito.

Por fim, por meio da equação (9) foi possível calcular a porcentagem de cada fase, rutilo, 13,77% e anatase, 86,23%.

O difratograma obtido ao submeter a amostra de CPB ao ensaio de DRX está apresentado na Figura 23 , juntamente com a identificação dos padrões difratométricos de seus principais compostos cristalinos.

Figura 23 – Padrão difratométrico do CPB utilizado.



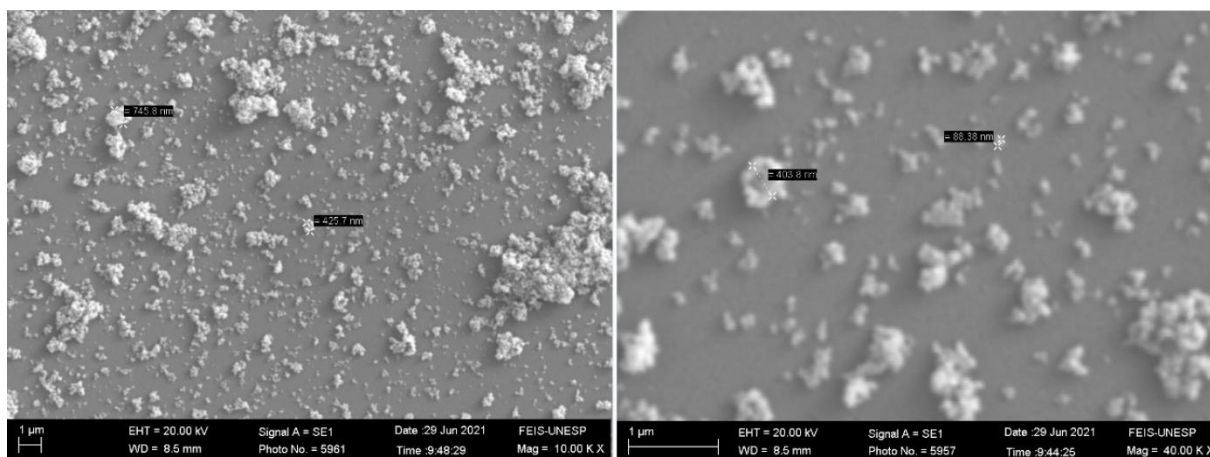
Fonte: O próprio autor.

É possível identificar através do difratograma de raios-X que o CPB utilizado é composto de calcita ($CaCO_3$), silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$), silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$) e ferro aluminato tetracálcico ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$), principais componentes do cimento, responsáveis pelo endurecimento e ganho de resistência ao ser hidratado.

6.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a morfologia das partículas do TiO_2 P25 foi realizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura e a Figura 24 apresenta as imagens obtidas:

Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura de amostras de TiO₂ P25.

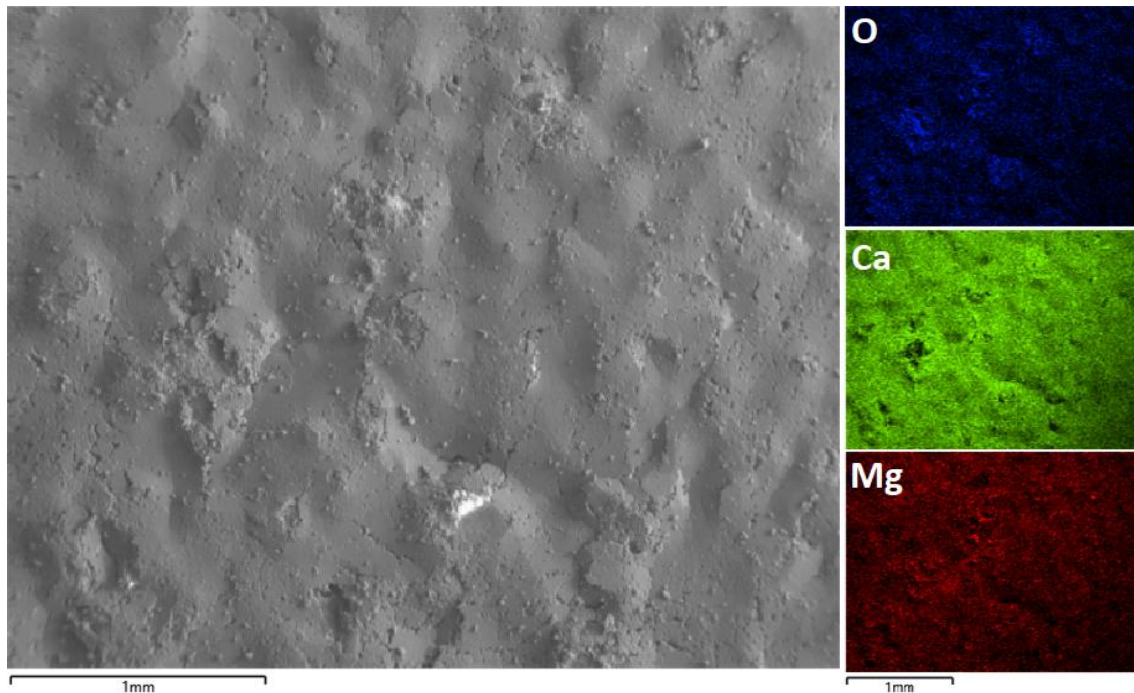


Fonte: O próprio autor.

Na Figura 24 é possível observar que as partículas de TiO₂ P25 tendem a se aglomerar formando grãos cujas dimensões variam na ordem de nanômetros a micrômetros.

Por meio do sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) acoplado ao MEV, foi possível realizar uma análise dos principais elementos encontrados na composição superficial dos CPs confeccionados para os ensaios fotocatalíticos, avaliando também a dispersão superficial de TiO₂ na superfície do CP. A Figura 25 apresenta o mapeamento da superfície do CP sem aspersão superficial de TiO₂.

Figura 25 - Mapeamento EDX da superfície do CP de argamassa sem aspensão superficial de TiO_2 .

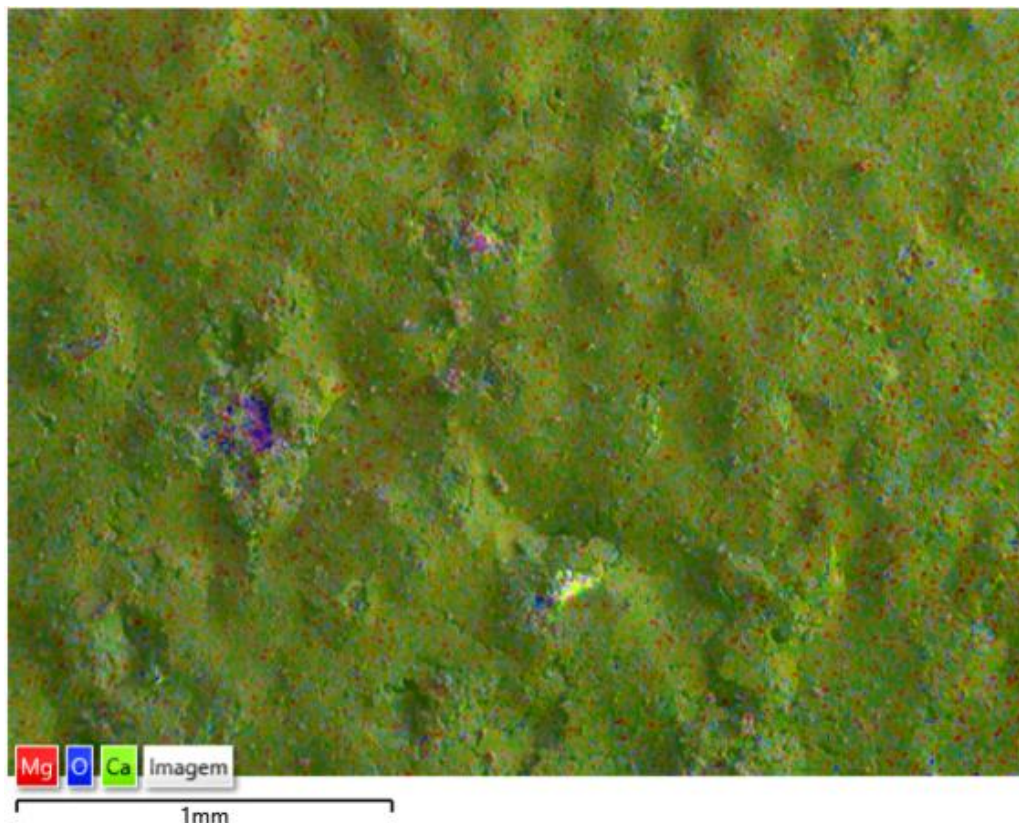


Fonte: O próprio autor.

Na Figura 25 é possível observar que a camada superficial do CP é formada majoritariamente de cálcio e oxigênio, provenientes do CPB e da cal hidratada utilizada na confecção da argamassa. Por meio do EDX, estimou-se que a camada superficial da amostra apresenta 61,19% de cálcio, 36,90% de oxigênio e 1,91% de magnésio.

Foi realizada a sobreposição das camadas dos elementos que compõem a superfície do CP que não recebeu TiO_2 em sua superfície, conforme ilustra a Figura 26.

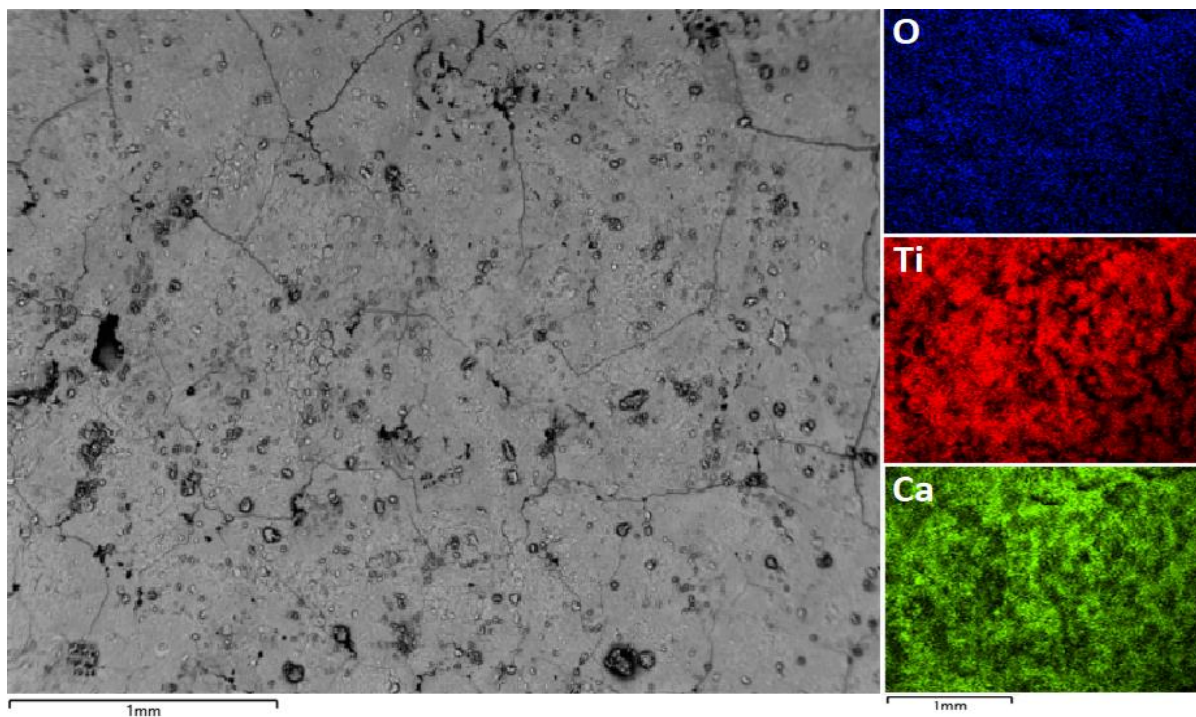
Figura 26 - Sobreposição das camadas dos elementos que compõem o CP que não recebeu TiO₂ superficialmente.



Fonte: O próprio autor.

Com a finalidade de analisar a dispersão das partículas de TiO₂ sobre a superfície da argamassa, foi realizado o mapeamento da superfície do CP que recebeu a aspersão 0,100 g do material semicondutor, conforme ilustra a Figura 27.

Figura 27 - Mapeamento EDX da superfície do CP de argamassa com aspersão superficial de TiO_2 .

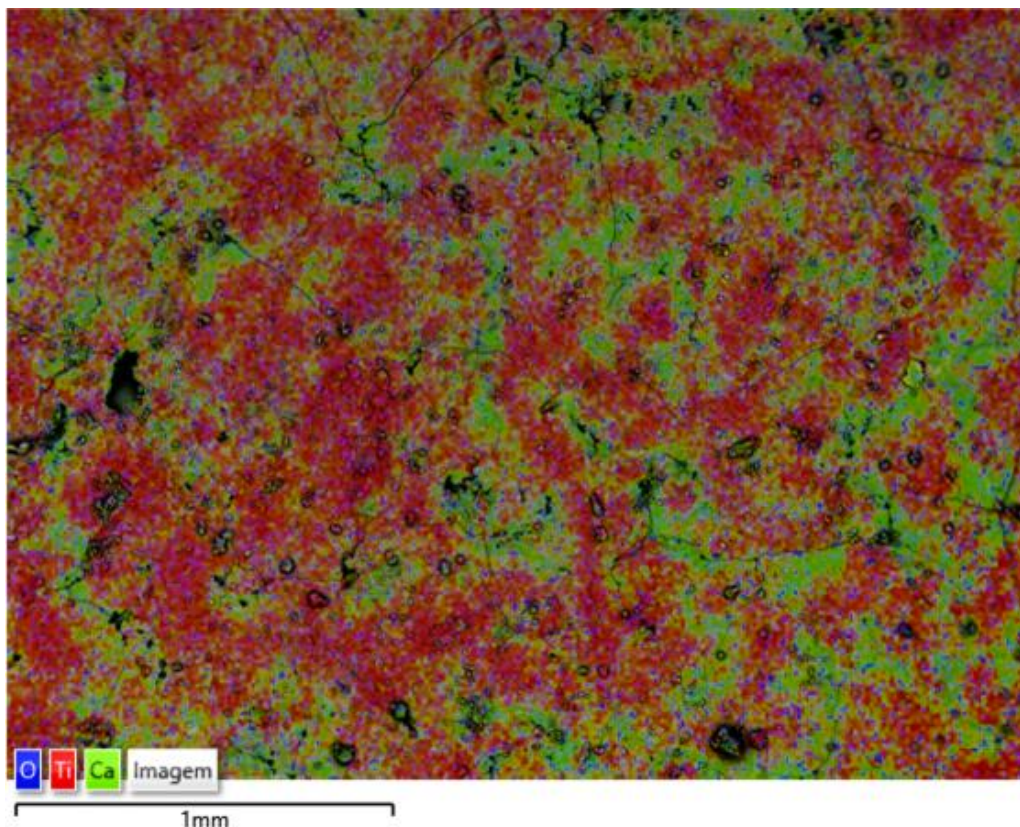


Fonte: O próprio autor.

Na Figura 27 é possível observar que a camada superficial da argamassa é formada majoritariamente de titânio e oxigênio, provenientes do TiO_2 aspergido superficialmente no CP. Por meio do EDX, estimou-se que a camada superficial da amostra apresenta 42,58% de titânio, 35,02% de oxigênio e 22,40% de cálcio.

Por fim, foi realizada a sobreposição das camadas dos elementos que compõem a superfície do CP que recebeu TiO_2 em sua superfície, conforme ilustra a Figura 28.

Figura 28 - Sobreposição das camadas dos elementos que compõem o CP que recebeu TiO_2 superficialmente.



Na Figura 28 observa-se a distribuição uniforme das partículas do material semicondutor TiO_2 em toda a camada superficial do CP analisado, contribuindo para um efeito autolimpante regular e homogêneo.

6.1.3 – Determinação da massa unitária em estado solto e compactado

Os resultados dos ensaios de caracterização do agregado miúdo estão apresentados na Tabela 3 e Tabela 4 abaixo:

Tabela 3 - Massa unitária solta da areia.

Massa Unitária Solta da Areia			
Amostras	Massa (g) ($\pm 0,1\text{g}$)	Volume do Recipiente (m^3)	ρ solta (kg/m^3)
Amostra 1	1550,7	0,001002	1547,605
Amostra 2	1602,2	0,001002	1599,002
Amostra 3	1502,1	0,001002	1499,102
Média			1548,570

Fonte: O próprio autor.

Tabela 4 - Massa unitária compactada da areia.

Massa Unitária Compactada da Areia			
Amostras	Massa (g) ($\pm 0,1g$)	Volume do Recipiente (m³)	ρ compact. (kg/m³)
Amostra 1	1597,1	0,001002	1593,912
Amostra 2	1618,8	0,001002	1615,569
Amostra 3	1611,1	0,001002	1607,884
Média			1605,788

Fonte: O próprio autor.

A massa unitária solta do agregado miúdo é de 1548,57 kg/m³ e a massa unitária compactada do agregado miúdo é de 1605,79 kg/m³.

6.1.4 – Curva granulométrica

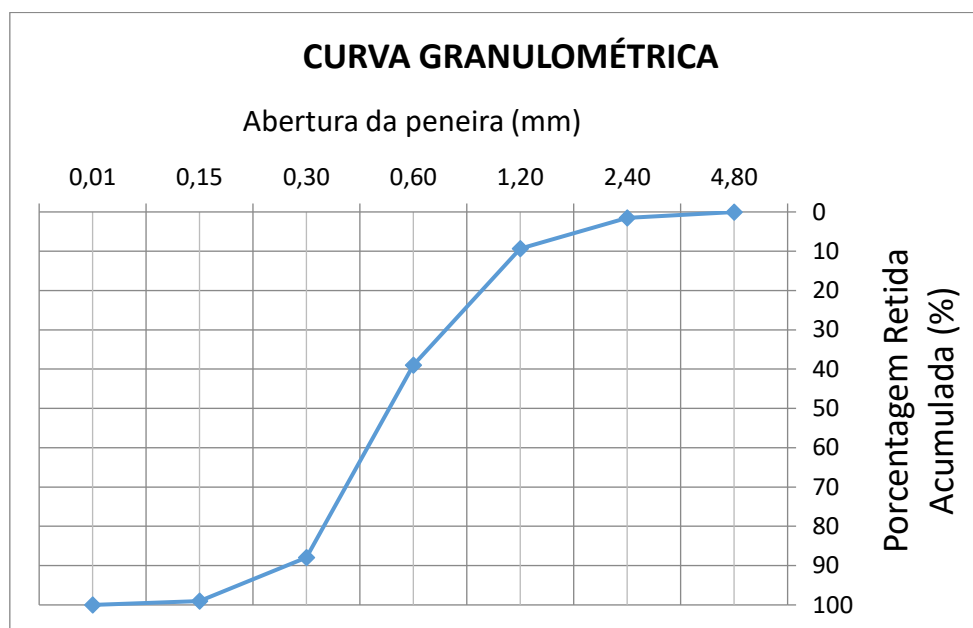
A distribuição granulométrica média da areia foi realizada conforme descrito no tópico “5.1.5 – Determinação da curva granulométrica” e está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica média da areia.

Distribuição granulométrica da areia									ϕ Máx. (mm)	Módulo de finura
Abertura da malha (mm)	9,50	4,80	2,40	1,20	0,60	0,30	0,15	< 0,15		
% Retida acumulada	0,00	0,02	1,50	9,32	39,02	87,96	99,02	100,00	2,40	2,37

Fonte: O próprio autor.

A partir da Tabela 5 é possível obter a curva granulométrica média da areia, ilustrada na Figura 29.

Figura 29 - Curva granulométrica média da areia.

Fonte: O próprio autor.

Para caracterizar o agregado miúdo a partir do ensaio granulométrico a NBR 7211:200954 apresenta a Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6- Limites de distribuição granulométrica do agregado miúdo.

Peneira com abertura de malha (ABNT NBR NM ISSO 33101-1)	Porcentagem, em massa, retida acumulada			
	Limites inferiores		Limites superiores	
	Zona utilizável	Zona ótima	Zona ótima	Zona utilizável
9,5 mm	0	0	0	0
6,3 mm	0	0	0	7
4,75 mm	0	0	5	10
2,36 mm	0	10	20	25
1,18 mm	5	20	30	50
600 µm	15	35	55	70
300 µm	50	65	85	95
150 µm	85	90	95	100

NOTAS

- 1 O módulo de finura da zona ótima varia de 2,20 a 9,20.
- 2 O módulo de finura da zona utilizável inferior varia de 1,55 a 2,20.
- 3 O módulo de finura da zona utilizável varia de 2,90 a 3,50.

Fonte: Adaptado⁵⁴.

Tabela 7 - Classificação do agregado miúdo de acordo com seus diâmetros e módulo de finura.

Tipo de Areia	Módulo de Finura
Muito fina	MF < 2,0
Fina	2,0 < MF < 2,4
Média	2,4 < MF < 3,2
Grossa	MF > 3,2

Fonte: Adaptado⁵⁴.

O agregado miúdo utilizado para a confecção dos CPs de argamassa possui módulo de finura de 2,37 e diâmetro máximo de 2,40 mm, caracterizado como areia média na zona utilizável.

6.1.5 – Ensaio de compressão axial.

Conforme mencionado no tópico “5.2.2 – Confecção dos corpos de prova de argamassa para ensaio de compressão axial”, foram moldados seis CPs de argamassa composta de CPB, cal hidratada, areia e água para determinação de sua resistência à compressão. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8 - Resistência à compressão dos corpos de prova de argamassa

CP	IDADE (dias)	Tensão Máxima (Mpa)
1	28	1,85
2	28	1,78
3	28	1,78
4	28	1,99
5	28	1,44
6	28	2,19
média		1,84

Fonte: O próprio autor.

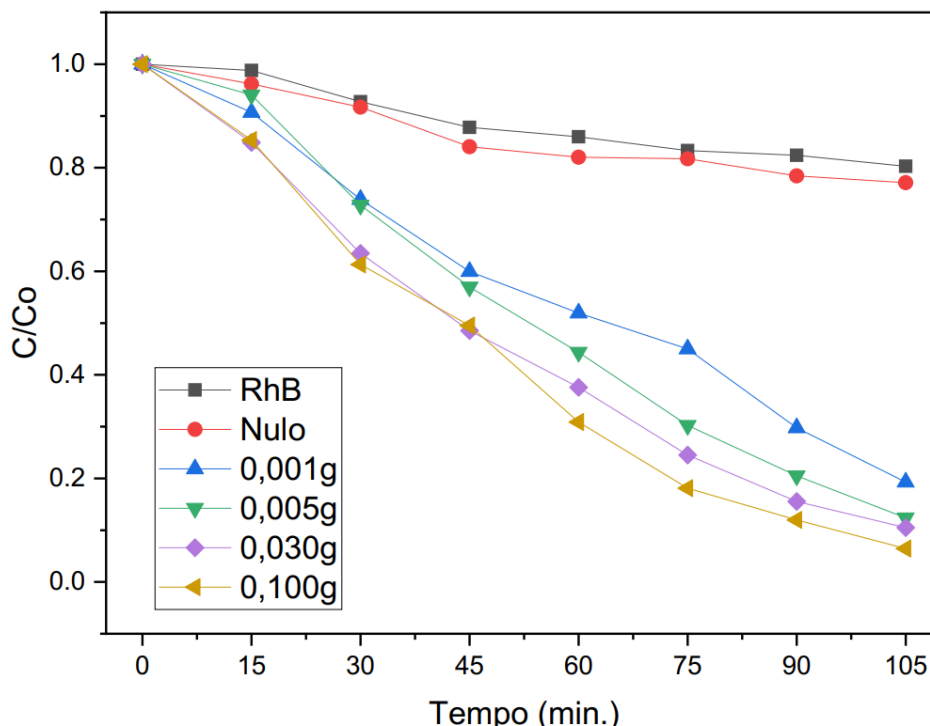
A resistência média à compressão axial dos CPs de argamassa de CPB é de 1,84 MPa.

6.2 – Ensaios fotocatalíticos

6.2.1 – Fotocatálise com luz ultravioleta

Conforme mencionado no tópico “5.2.1 – Confeção dos corpos de prova para avaliação fotocatalítica”, foram utilizadas cinco concentrações distintas de aspersão superficial de TiO_2 P 25: nulo (sem TiO_2), 0,001 g, 0,005 g, 0,030 g e 0,100 g, borrifadas completamente sobre a superfície dos CPs. Para analisar a eficiência fotocatalítica de cada um dos CPs confeccionados e comparar tais eficiências, os CPs foram submetidos ao reator fotocatalítico UV conforme descrito no tópico “5.3.1 – Fotocatálise com luz ultravioleta”. Os gráficos obtidos por meio da degradação da RhB estão expostos na Figura 30 onde C_0 é a concentração de RhB antes do início do processo fotocatalítico e C a concentração da alíquota colhida em determinado instante.

Figura 30 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação UV dos corpos de prova elaborados com distintas massas de TiO_2 adicionadas superficialmente.



Fonte: O próprio autor.

É possível observar ao final de 105 minutos de exposição à radiação UV que a melhor degradação obtida foi com a aspersão superficial de 0,100 g de TiO₂ P25. Tal degradação foi de 93,5%, enquanto as aspersões de 0,030 g, 0,005 g e 0,001 g degradaram 89,5%, 87,6% e 80,7% respectivamente. O CP que não recebeu aspersão superficial de TiO₂ apresentou, após 105 minutos de exposição UV, 22,8% de degradação, muito próximo ao valor de 19,7% de autodegradação da RhB no mesmo período, indicando que a argamassa de cimento sem aspersão de TiO₂ em sua superfície é ineficaz na degradação de RhB sob radiação UV.

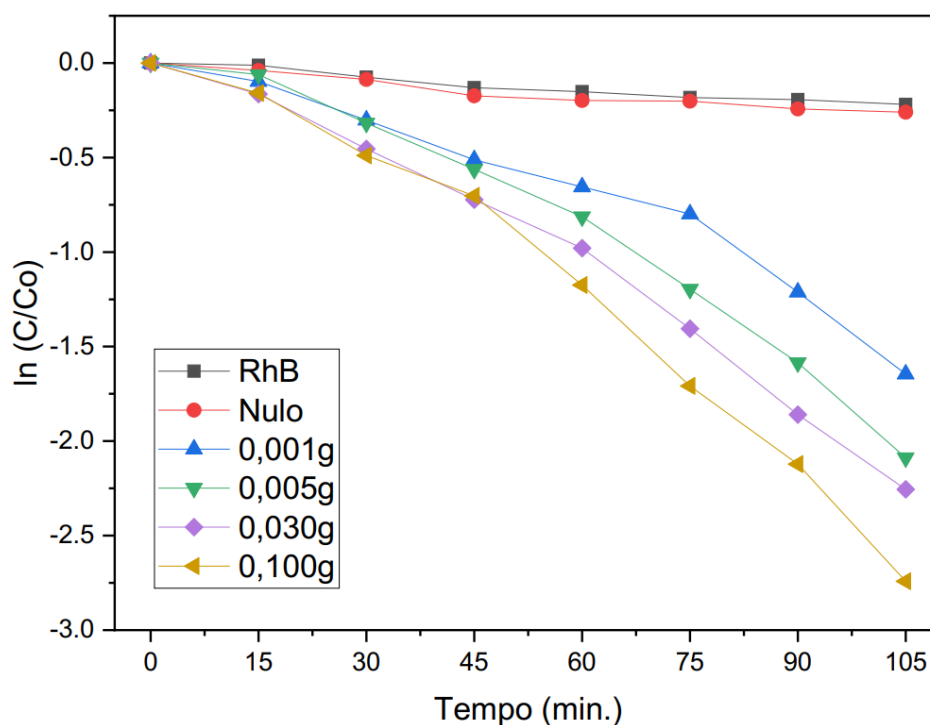
Bellido et al (2019)⁵⁵ também investigou a degradação de RhB sob radiação UV por meio da fotocatalise com TiO₂ e, ao final de 430 minutos sob radiação, obteve uma degradação de 97,84%. Em sua metodologia, o autor utilizou lâmpadas de mesma potência (15W) e uma placa de vidro impregnada com TiO₂. Observadas as diferenças entre os ensaios, nota-se que a aspersão superficial de TiO₂ utilizando um borrifador plástico comprovou-se uma técnica de fácil aplicação e de alta eficiência, evidenciada pela degradação de 93,5% da RhB em solução aquosa em apenas 105 minutos sob radiação UV para o CP que recebeu apenas 0,100g de TiO₂ superficialmente.

Foi aplicado um modelo de pseudo-primeira ordem aos resultados apresentados na Figura 30 com a finalidade de analisar a cinética de degradação do corante RhB. O modelo é expresso pela Equação 11:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = kt \quad (11)$$

Na Equação (11), C_0 é a concentração inicial do corante na solução, C é a concentração na alíquota colhida em determinado instante de tempo, k é a velocidade de degradação e t é o tempo. Os resultados obtidos após a aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem estão apresentados na Figura 31 e na Tabela 9.

Figura 31 - Degradação da RhB em função do tempo de exposição à radiação UV dos corpos de prova elaborados com distintas massas de TiO_2 adicionadas superficialmente após aplicação do operador logaritmo natural.



Fonte: O próprio autor.

Tabela 9 - Constantes de degradação para os corpos de prova elaborados com distintas porcentagens de TiO_2 P25 sob radiação UV.

Aspersão	k (min^{-1})	R^2
RhB	0,0022	0,9779
Nulo (0 g)	0,0025	0,9410
0,001 g	0,0148	0,9746
0,005 g	0,0199	0,9812
0,030 g	0,0217	0,9901
0,100 g	0,0263	0,9854

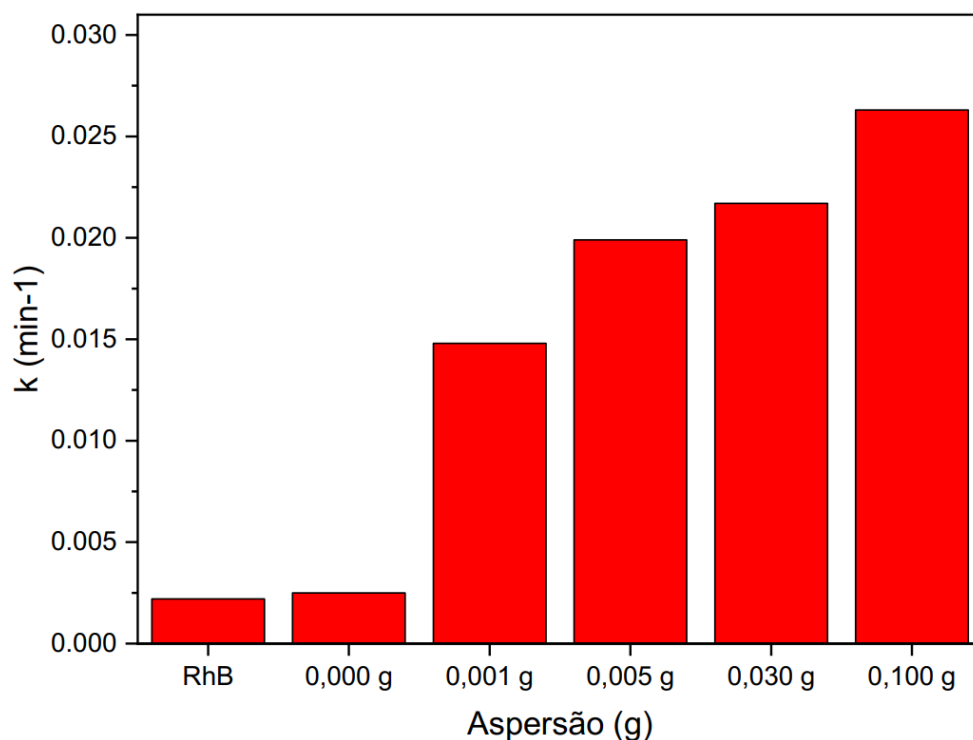
Fonte: O próprio autor.

Observa-se, na Figura 31, que as curvas de degradação não apresentam um comportamento estritamente linear ao longo do ensaio, mesmo após a aplicação do logaritmo natural. Tal comportamento pode ser explicado devido à influência da diminuição da lâmina d'água sobre a superfície do CP à medida que as alíquotas eram colhidas ao longo do ensaio. A lâmina d'água sob o CP no início do ensaio era de 2,8 cm e, ao final de 105 minutos, a lâmina

d'água era de 2,1 cm. A penetração dos raios UV variam de acordo com a coluna d'água⁵⁶, podendo influenciar na eficiência fotocatalítica do ensaio realizado.

Os valores de k apresentados na Tabela 9 evidenciam que a velocidade de degradação da RhB é mais rápida quanto maior a aspensão superficial de TiO_2 sobre a superfície estudada, evidenciado na Figura 32.

Figura 32 - Constantes de degradação da RhB sob radiação UV para as diferentes aspensões de TiO_2 estudadas.

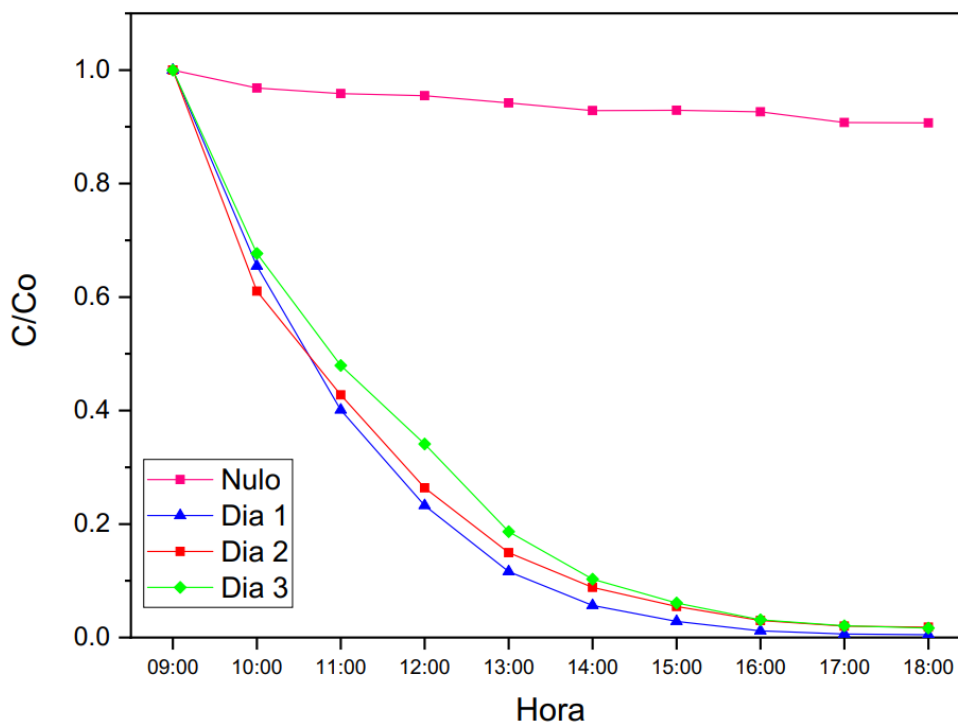


Fonte: O próprio autor.

6.2.2 – Fotocatálise com luz solar

A análise da degradação da solução de RhB sob radiação solar foi baseada na aspensão de 8,20 g de TiO_2 P25 sobre a superfície da canaleta hidráulica conforme descrito no tópico “5.3.2 – Fotocatálise com luz solar”. Os resultados estão condensados na Figura 33.

Figura 33 – Degradação da solução de RhB em função do tempo de exposição à radiação solar.

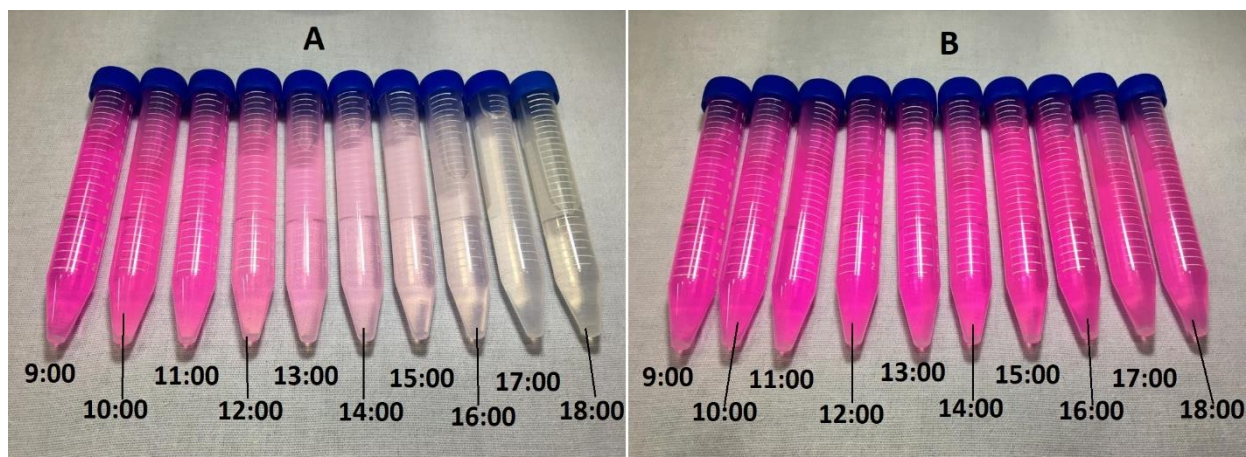


Fonte: O próprio autor.

O ensaio nulo foi realizado sem aspensão superficial de TiO_2 . No dia 1, foi realizado o ensaio após a aspensão superficial de 8,2 g de TiO_2 em 82 ml de água na superfície da argamassa que recobre a canaleta. O ensaio foi repetido por mais dois dias consecutivos (dia 2 e dia 3) com a finalidade de avaliar a perda de TiO_2 pelo fluxo da solução. Pela Figura 33 é possível analisar que não houve variação da eficiência fotocatalítica ao final do primeiro, do segundo e do terceiro dia, evidenciando que a perda de material semiconductor na superfície da canaleta durante o período estudado não é significativa. Ao final do dia 1, 2 e 3 foram degradados 99,5%, 98,2% e 98,3%, respectivamente. No dia nulo, onde não houve aspensão de TiO_2 , a degradação da solução foi de apenas 9,3%.

A degradação da solução de RhB é evidenciada pela diminuição da coloração característica apresentada pela RhB ao longo do dia 3. Contudo, o mesmo fenômeno não é observado no dia 0 devido à ausência de TiO_2 , conforme a Figura 34.

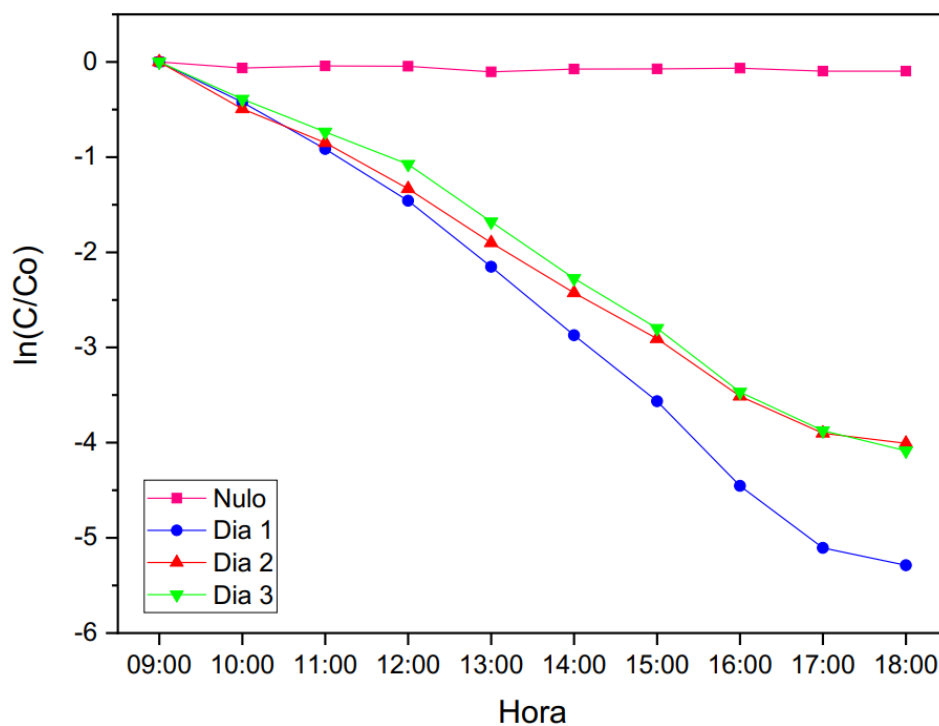
Figura 34 - Coloração apresentada pela solução de RhB ao longo dia 3 (A) e do dia 0 (B).



Fonte: O próprio autor.

Para a degradação sob radiação solar também foi aplicado o modelo de pseudo-primeira ordem para avaliar a cinética de degradação. Os resultados estão apresentados na Figura 35 e na Tabela 10.

Figura 35 - Degradação da solução de RhB em função do tempo de exposição à radiação solar após a aplicação do operador logaritmo natural.



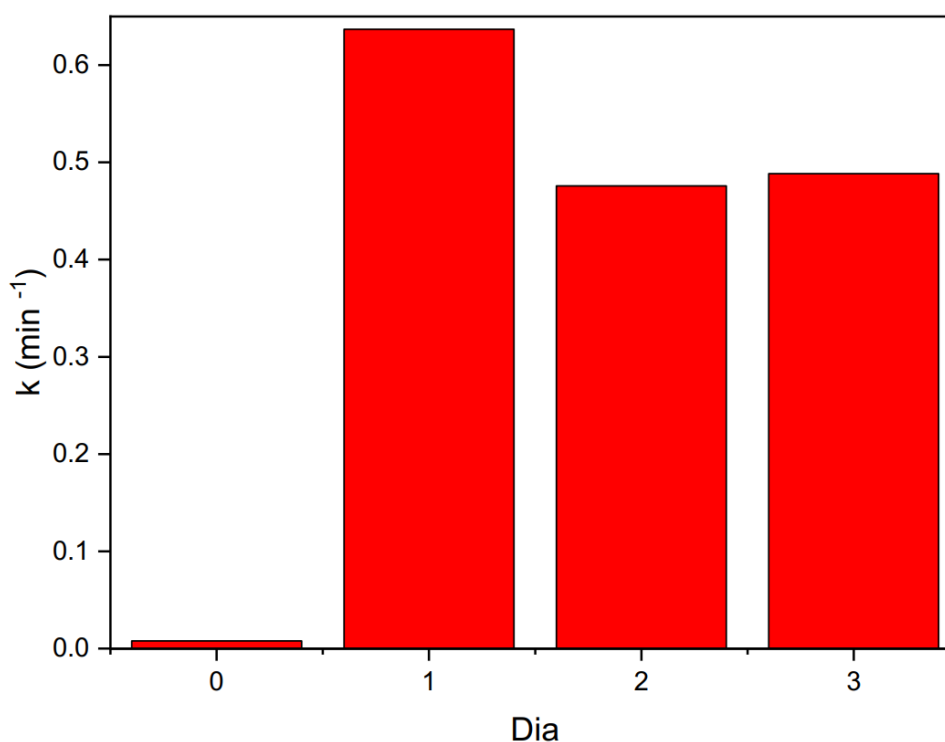
Fonte: O próprio autor.

Tabela 10 - Constantes de degradação da solução de RhB sob radiação solar.

Dia	TiO ₂	k (min ⁻¹)	R ²
0	ausente	0,0078	0,5638
1	presente	0,6369	0,9909
2	presente	0,4757	0,9924
3	presente	0,4884	0,9907

Fonte: O próprio autor.

Observa-se na Tabela 10 uma pequena diminuição na velocidade de degradação da solução de RhB nos dias 2 e 3 em relação ao dia 1. Contudo, essa redução na velocidade de degradação não representa uma queda significativa na eficiência de degradação ao final do dia, visto que a variação da degradação não é superior à 1,3%. As constantes de degradação da solução de RhB sob radiação solar estão ilustradas na Figura 36.

Figura 36 - Constantes de degradação da RhB sob radiação solar.

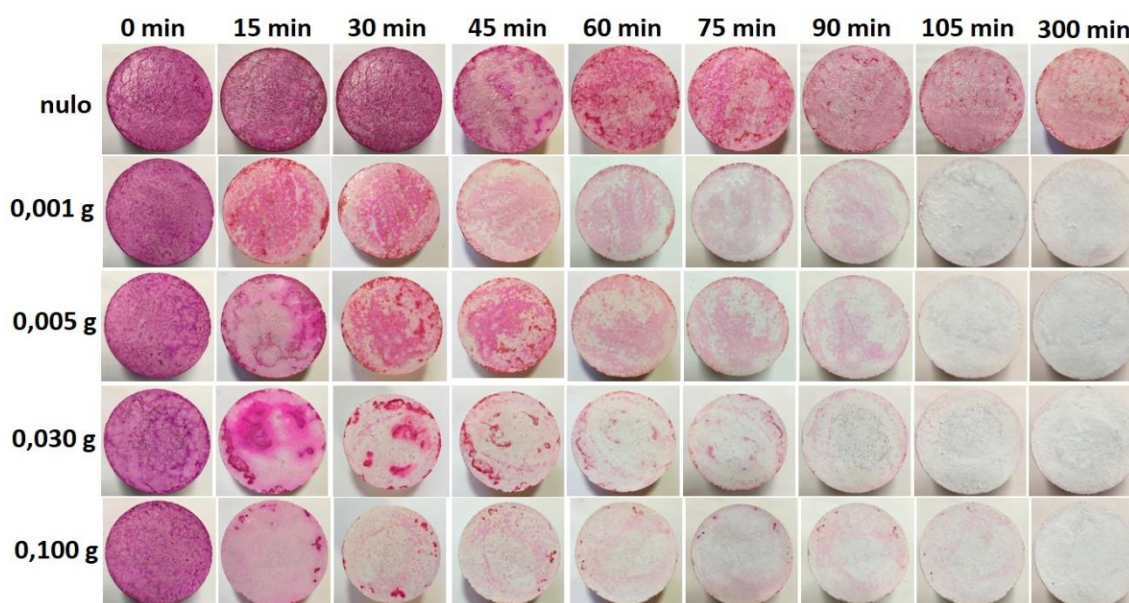
Fonte: O próprio autor.

A Figura 36 evidencia a diminuição da constante de degradação entre os dias 1, 2 e 3, sem prejuízo à eficiência fotocatalítica ao final do ensaio sob radiação solar.

6.2.3 – Característica autolimpante

A análise da degradação superficial dos CPs foi realizada por meio da visualização da recuperação de sua coloração branca à medida que o tempo de exposição à radiação degrada a RhB. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos para os CPs expostos à radiação UV.

Figura 37 - Ação autolimpante da superfície dos corpos de prova de argamassa de cimento branco em função do tempo de exposição à radiação UV.



Fonte: O próprio autor.

A observação das imagens apresentadas na Figura 37 nos permite avaliar que, de maneira geral, o efeito autolimpante acontece para todas as aspersões superficiais de TiO_2 analisadas sob radiação UV. Após 15 minutos sob radiação UV, o CP que recebeu a 0,100 g apresenta uma degradação mais eficiente. Após 90 minutos sob radiação UV, todos os CPs que receberam qualquer aspersão de TiO_2 em sua superfície já apresentaram uma coloração predominantemente branca, porém, ainda com manchas rosáceas perceptíveis em sua superfície. Ao final de 300 minutos sob radiação UV, não é mais possível identificar áreas rosáceas na superfície dos CPs que receberam qualquer aspersão de TiO_2 .

A degradação da RhB na superfície do CP que não recebeu TiO_2 em sua superfície é visivelmente inferior quando comparada aos CPs que receberam

aspersão superficial do material semiconductor. Mesmo após 300 minutos sob radiação UV, ainda é possível identificar com facilidade a coloração característica da RhB, evidenciando a eficiência fotocatalítica do TiO_2 e sua capacidade de promover característica autolimpante em superfícies argamassadas.

A Figura 38 apresenta a degradação superficial da RhB na superfície dos CPs expostos à radiação solar.

Figura 38 - Ação autolimpante da superfície dos CPs em função do tempo de exposição à radiação solar.



Fonte: O próprio autor.

Assim como sob radiação UV em laboratório, o efeito autolimpante foi constatado para todas as aspersões superficiais estudadas sob radiação solar. Ao final de 45 dias, o CP nulo, que não recebeu TiO_2 em sua superfície, ainda apresentava coloração levemente rosa, indicando a presença de RhB. A redução da presença de RhB é consequência da degradação natural motivada pela luz UV do sol. Para as aspersões superficiais de 0,001 g, 0,005 g, 0,030 g e 0,100 g, o efeito autolimpante foi observado a partir do primeiro dia de exposição solar. Contudo, foram necessários cinco dias de exposição para o desaparecimento de

manchas mais evidentes. Ao final de 45 dias de exposição não foi possível observar resquícios da RhB na superfície dos CPs.

7 – CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram, por meio da técnica de difratometria de raios-X, que o TiO₂ Evonik AEROXIDE® P25 utilizado é composto por uma mistura de 13,77% rutilo e 86,23% anatase. As imagens obtidas pelo ensaio de microscopia eletrônica de varredura apontam que as partículas de TiO₂ tendem a se aglomerar em grãos com dimensões da ordem de nanômetros a micrômetros. O ensaio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X apresentou uma distribuição homogênea de TiO₂ na superfície dos CPs.

A caracterização do agregado miúdo utilizado para a confecção dos CPs classificou o agregado como areia média na zona utilizável e, por meio do ensaio de compressão axial, foi determinada a resistência à compressão de 1,84 MPa dos CPs de argamassa moldados com o traço de 1:2:8 com Ag de 0,8.

O processo de aspersão superficial de TiO₂ P25 em solução aquosa por meio do borrifador mostrou ser uma técnica simples e eficiente, levantando a hipótese de sua modernização com auxílio de um compressor, possibilitando sua aplicação em grandes superfícies em pouco tempo e com pouco investimento.

A degradação da RhB em solução aquosa sob radiação UV apresentou resultados satisfatórios, no que tange o uso comercial, para todas as aspersões superficiais estudadas. Ao final do ensaio, o CP que não recebeu TiO₂ apresentou uma degradação de apenas 22,8%. A menor aspersão superficial estudada, 0,001 g, apresentou, no mesmo período, uma degradação de 80,7%, evidenciando que uma pequena quantidade de TiO₂ foi suficiente para eliminar contaminantes em meio aquoso sob radiação UV. A maior aspersão superficial estudada, 0,100 g, obteve a maior degradação, 93,5% após 105 minutos sob radiação UV. Ao final do ensaio ficou evidente que, para as aspersões estudadas, quanto maior a quantidade de TiO₂ na superfície do CP, maior a degradação de RhB.

Sob radiação solar a degradação de RhB também demonstrou resultados promissores. Após três horas sob radiação solar, a degradação de RhB sem TiO₂ aspergido superficialmente na canaleta foi de apenas 4,5%. Contudo, quando o mesmo ensaio foi realizado com 8,2 g de TiO₂ distribuídos uniformemente, a degradação após três horas de exposição solar foi de 76,7%.

Ao final do ensaio, após 9 horas de exposição solar, a degradação para o ensaio sem TiO_2 e com TiO_2 aspergido superficialmente foi de 9,3% e 99,5%, respectivamente. Também foi possível constatar que não existiu perda significativa de TiO_2 na superfície da argamassa pelo fluxo da solução visto que, ao final de três dias sob funcionamento, a variação da degradação foi de apenas 1,3%.

O efeito autolimpante foi observado em todos os CPs independentemente da concentração de TiO_2 aspergido superficialmente. Mesmo submetido às concentrações de corante que dificilmente seriam encontradas em situações reais, a argamassa de revestimento desenvolvida foi capaz de restituir sua coloração original sob radiação solar e UV.

Em suma, o presente trabalho mostrou que a aspersão superficial de TiO_2 sob argamassa de cimento foi eficiente na degradação de RhB em solução aquosa, ou seja, conferiu efeito autolimpante à argamassa. Os resultados apontam a possibilidade de aspersão de TiO_2 sob superfícies argamassadas para proporcionar efeito autolimpante, diminuindo gastos com limpeza e higienização em fachadas urbanas, além de sua utilização em estruturas para condução de águas correntes com a finalidade de descontaminação de corantes orgânicos em rejeitos industriais.

8 - REFERÊNCIAS

- [1] INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Brasil: População 2020**. Disponível em: < <https://paises.ibge.gov.br/#/dados/brasil>>. Acesso em 14 de Março de 2022.
- [2] United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2022). World Population Prospects 2022: Summary of Results. UN DESA/POP/2022/TR/NO.3. Disponível em < https://www.un.org/development/desa/pd/sites/www.un.org.development.desa.pd/files/wpp2022_summary_of_results.pdf >. Acesso em 10 de Julho de 2022.
- [2] ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Estados Unidos: População mundial 2022**. Disponível em: < <https://news.un.org/pt/story/2020/12/1735882>>. Acesso em 02 de Março de 2022.
- [3] ANDRADE, C. **Materiais para construção civil à base de cinzas de madeira, lodo de eta e resíduos da produção de cal**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. UFPR, Curitiba, 2012.
- [4] CASTRO, Hermano Albuquerque de; GOUVEIA, Nelson; ESCAMILLACEJUDO, José A. Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 6, p. 135-149, 2003.
- [5] World Health Organization. **Estados Unidos: How air pollution is destroying our health**. 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/airpollution/news-and-events/how-air-pollution-is-destroying-our-health> >. Acesso em: 07 de Agosto de 2019.
- [6] AUSTRIA, G. C. **Argamassa autolimpante para revestimento de fachadas: o efeito das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO₂)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia). – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.
- [7] MARANHÃO, F. L. **Método para redução de mancha nas vedações externas de edifícios**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.
- [8] ROTT, Eduard, et al. Removal of phosphonates from synthetic and industrial wastewater with reusable magnetic adsorbent particles. **Water research**, 2018, 145: 608-617.
- [9] ZANONI, Maria Valnice Boldrin; CARNEIRO, Patrícia Alves. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, v. 29, n. 174, p. 61-64, 2001.
- [10] ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

[11] NOGUEIRA, Raquel F.P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, n.5, p. 69-72, 1998.

[12] OHAMA, Yoshihiko et al. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. New York: **Springer**, 2011.

[13] LUTTRELL, Tim et al. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – Model studies on epitaxial TiO₂ films. **Scientific Reports: Nature Publishing Group**. v. 4, p.1-8, 10 fev. 2014.

[14] WANG, Wei-kang et al. Self-induced synthesis of phase-junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. **Scientific Reports: Nature Publishing Group**, v. 6, p.1-10, 11 fev. 2016.

[15] FOLLI, Andrea et al. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, p. 539-548, 2 dez. 2011.

[16] PARAMÉS, J. R. R. **Nanotecnologias na Indústria da Construção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa 2008.

[17] DIAMANTI, M. V.; ORMELLESE, M. PEDEFERRI, M. P. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p.1349 – 1353, 2008.

[18] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p.69-72, 1998.

[19] PRIYA, M. H.; MADRAS, Giridhar. Kinetics of TiO₂ -Catalyzed Ultrasonic Degradation of Rhodamine Dyes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 3, p.913-921, fev. 2006.

[20] HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1-4, p.49-65, maio 2005.

[21] MONTANHEIRA, M. A. **Atividade fotocatalítica de pó de TiO₂ obtido por uma nova rota sintética**. 2017. 75p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira, 2017.

[22] TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 3, p.1-83, 2004.

[23] JANG, H. D.; KIM, S.; KIM, S. **Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide on photocatalytic properties**. *Journal of Nanoparticles Research*, v.3, p.141-147, 2001.

[24] AZEVEDO, N.; AGUIAR, J. L. B.; TORRAL, F. P. **Argamassas fotocatalíticas: influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de autolimpeza**. C-TAC – Livros de actas. Universidade de Minho, Coimbra, 2012.

[25] STAMATE, M.; LAZAR, G. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. **Romanian Technical Sciences Academy**, v. 3, p.280-285, 2007.

[26] SOYLAK, Mustafa et al. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, n. 8, p.1796-1799, ago. 2011

[27] NUENGMATCHA, Prawit et al. Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B and industrial dyes (texbrite BAC-L and texbrite NFW-L) by ZnO/graphene-TiO₂ composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p.2170-2177, jun. 2016.

[28] QI, Ping et al. Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination of rhodamine B in chili-containing products. **Food Chemistry**, v. 164, p.98-103, dez. 2014.

[29] SUN, Meng et al. Synthesis and Photocatalytic Activity of Calcium Antimony Oxide Hydroxide for the Degradation of Dyes in Water. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p.13825-13831, ago. 2009.

[30] NATARAJAN, Thillai Sivakumar et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 169, n. 1-3, p.126-134, maio 2011.

[31] YU, Kai et al. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: Pathways and Mechanism. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 37, p.10024-10032, 17 set. 2009.

[32] BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

[33] FERNANDES, I. M. D. **Aplicação de compósitos de TiO₂ em carvão activado na fotodegradação do fenol com luz ultravioleta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica). – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

[34] HAGGERTY, J. E. S. *et al.* High-fraction brookite films from amorphous precursors. **Scientific Reports**. 7, 1–11 (2017)

- [35] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p.855-874, 8 dez. 2010.
- [36] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p.53-229, jan. 2003.
- [37] Xu, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. **Physical Review Letters**. 106, 138302 (2011)
- [38] SU, Ren et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 49, p.24287-24292, dez. 2011.
- [39] BOJINOVA, A. et al. Anatase/rutile TiO₂ composites: Influence of the mixing ratio on the photocatalytic degradation of Malachite Green and Orange II in slurry. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2-3, p.187-192, dez. 2007.
- [40] DEÁK, P.; ARADI, B.; FRAUENHEIM, T. Band Lineup and Charge Carrier Separation in Mixed Rutile-Anatase Systems. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 8, p.3443-3446, mar. 2011.
- [41] SCANLON, David O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p.798-801, jul. 2013.
- [42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13281: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos**, 2005.
- [43] ISAIA, GERALDO C. Materiais de Construção Civil. Princípio de Ciência Engenharia de materiais. **Ibracon**. Vol. 2, Cap. 26, 2010.
- [44] OHTANI, B. et al. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 216, p. 179-182, 2010.
- [45] CATÁLOGO AEROXIDE® - TiO₂ P25. Disponível em < <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25-EN.pdf> > Acessado em 08 fev. 2022.
- [46] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de Raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, set. 2000.
- [47] CHOUDHURY, B.; CHOUDHURY, A.. Local structure modification and phase transformation of TiO₂ nanoparticles initiated by oxygen defects, grain size, and annealing temperature. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p.55-63, 2013.

- [48] LI, W. et al. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p.6663-6668, dez. 2004.
- [49] NUPIS – Núcleo de Pesquisa em Instrumentação e Separação Analíticas. Fundamentos da Espectrometria – **Notas de aula**. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora (MG). Disponível em < <http://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf> >, acesso em set. 2019.
- [50] DEDADIV, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). EDIPUCRS, 60p. Porto Alegre (RS), 2007.
- [51] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR/NM 45: Agregados - **Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. Rio de Janeiro, 2006.
- [52] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR/NM 248: Agregados - **Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: Abnt, 2003. 7 p
- [53] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – **Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, Abnt, 2019.
- [54] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7211: 2009 - **Agregados para Concreto**. Rio de Janeiro, 2009.
- [55] BELLIDO, J.D.A. et al. Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento do corante rodamina B – Uso de catalisador de tio₂ sob radiação UV. **E-xacta**, **12(1)**, p. 11, 2019.
- [56] SMYTH, T. J. “Penetration of UV Irradiance into the Global Ocean.” **Journal of Geophysical Research: Oceans**, vol. 116, no. C11, 2011, p. n/a