



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ESTRUTURAL E CONSTRUÇÃO CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL:
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

CRISTIANE DO NASCIMENTO FERNANDES

**ESTUDO SOBRE A INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS**

FORTALEZA

2017

CRISTIANE DO NASCIMENTO FERNANDES

ESTUDO SOBRE A INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Estruturas e Construção Civil) do Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil. Área de Concentração: Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Araújo Bertini.

Coorientador: Prof. PhD. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F399e Fernandes, Cristiane do Nascimento.
Estudo sobre a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio em argamassas fotocatalíticas /
Cristiane do Nascimento Fernandes. – 2017.
84 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de
Pós- Graduação em Engenharia Civil: Estruturas e Construção Civil, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Alexandre Araújo Bertini.
Coorientação: Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.
1. Nanomateriais. 2. Dióxido de titânio. 3. Revestimento de fachadas. 4. Argamassas autolimpantes.
5. Fotocatálise. I. Título.

CDD 624.1

CRISTIANE DO NASCIMENTO FERNANDES

ESTUDO SOBRE A INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE
TITÂNIO EM ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Estruturas e Construção Civil) do Departamento de Engenharia Estrutural e Construção Civil da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil. Área de Concentração: Construção Civil.

Aprovado em: 30/11/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Araújo Bertini – Orientador
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. PhD. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo – Coorientador
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Eduardo Bezerra Cabral – Membro Interno
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ricardo André Fiorotti Peixoto – Membro Externo
Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP)

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus, por toda a sua graça e misericórdia;

A minha família, em especial aos meus pais, Neide Maria do Nascimento e Cícero Galdino Fernandes, por todo o apoio e incentivo;

Ao meu orientador, Alexandre Araújo Bertini, e coorientador, Ricardo Emílio Ferreira Quevedo, por toda compreensão e confiança. Por acreditarem no desenvolvimento de um bom trabalho, apesar de todas as inúmeras dificuldades que surgiram durante o processo;

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio;

Ao coordenador do curso de Edificações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), do campus de Mossoró-RN – Walney Gomes da Silva – por permitir a utilização do Laboratório de Construção Civil da instituição, e ao técnico do laboratório Valteson da Silva Santos, pela sua disponibilidade e auxílio para as etapas de caracterização física dos materiais;

Aos companheiros de outros programas de mestrado, Francisco Iran Sousa da Silva (Materiais), Luís Paulo Mourão dos Santos (Química), Joel Pedrosa de Souza (Geologia), Débora Carla Barboza de Sousa (Engenharia Agrícola) e, em especial, a Francisco Gilvane Sampaio (Materiais), Ricardo Douglas de Sousa Bernardo (Química) e Celso Pires de Araújo (Química), por todos os ensinamentos e parceria;

A técnica Nadia Aline Pitombeira (Química), por acreditar no alcance de um resultado positivo e na potencialidade da pesquisa. Por toda a atenção e paciência para fazer cada teste de infravermelho e auxiliar na busca de soluções diversas dentro de seu ambiente de trabalho para que essa pesquisa venha a trazer algo de inovador ao final;

A todos os professores do PEC, que contribuíram direta e indiretamente para a minha formação acadêmica, em especial à professora Vanessa Campos Ribeiro, por todo o empenho para a melhoria de cada aluno do programa;

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, expresso meu reconhecimento.

RESUMO

A evolução dos materiais de construção desde a pré-história até a época atual demonstra o quanto é imprescindível a obtenção de conhecimentos relacionados às suas propriedades e aplicações para os diversos campos de estudo em que são inseridos, uma vez que se pretenda solucionar algum dos problemas ambientais insurgentes na atualidade e suprir, ao mesmo tempo, a necessidade por melhores componentes construtivos. Nesse sentido, o dióxido de titânio (TiO_2) vem sendo estudado incorporado a materiais de construção, na busca de produzir produtos que além de não necessitar de grandes intervenções em termos de manutenção, contribua para melhorar a qualidade do ar e aumentar a vida útil das edificações. Com isso, o presente estudo se propõe a verificar o efeito fotocatalítico do TiO_2 em argamassas, com o intuito de promover a degradação do dióxido de enxofre (SO_2), um dos maiores poluentes atmosféricos existentes, admitindo-se condições de envelhecimento acelerado para as peças submetidas à exposição. Todavia, mesmo tendo em vista a funcionalidade proporcionada por esta degradação, deve-se buscar, ao se estudar materiais alternativos, não causar prejuízo significativo às propriedades físicas das peças confeccionadas. Sendo assim, foram realizados ensaios de caracterização tanto dos materiais utilizados para obtenção da argamassa (cimento, areia e dióxido de titânio) quanto dos corpos de prova em seu estado fresco (consistência e densidade de massa) e endurecido (densidade de massa aparente, resistência a tração na flexão, resistência a compressão, absorção de água por capilaridade e absorção de água por imersão). Para a verificação fotocatalítica, as argamassas confeccionadas foram submetidas à exposição em câmara de SO_2 (gás poluente), para envelhecimento acelerado, e em seguida umedecidas e expostas à radiação ultravioleta, na faixa UV-A, para verificação da eficiência do TiO_2 quanto à degradação de SO_2 . Como forma de comprovação qualitativa dessa degradação, utilizou-se as técnicas de MEV/EDS e Infravermelho com Transformada de Fourier antes de expostas ao SO_2 , após exposição ao gás poluente e após exposição à radiação. Com os resultados obtidos foi possível concluir que as argamassas com maior teor de TiO_2 foram as que apresentaram melhores propriedades físicas, sendo possível verificar também a eficiência da substância adicionada para a liberação do SO_2 das argamassas contaminadas.

Palavras-chave: Nanomateriais. Dióxido de titânio. Revestimento de fachadas. Argamassas autolimpantes. Fotocatálise.

ABSTRACT

The evolution of building materials from prehistory period to current days demonstrates how important it is to obtain the knowledge of these material properties and applications on different research fields in which they are related to, once we intend to solve some of the current environmental problems and at the same time supply the need for better building components. As a test, TiO₂ has been incorporated into building materials seeking for a production of a material that does not require major interventions in terms of maintenance, contributes to improve air quality and increase the life time of buildings as results. Therefore, the present research purpose is to verify the photocatalytic activity of TiO₂ in mortars, in order to promote the degradation of Sulfur dioxide (SO₂), one of the largest existing air pollutants, taking into consideration accelerated aging conditions for the parts subjected to exposure. However, even with the functionality provided by the degradation, when studying alternative materials researchers should seek not to cause significant damage to the physical properties of the materials tested. Thus, characterization experiments were performed as much on the material used to obtain the mortar (cement, sand and titanium dioxide) as on the test specimens in their fresh (consistency and mass density) and on the hardened state (bulk density, flexural tensile strength, compressive strength, water absorption by capillarity and immersion water absorption). For the photocatalytic verification, the prepared mortars were submitted to the exposure of the SO₂ chamber (pollutant gas), for accelerated aging, and then moistened and exposed to ultraviolet radiation in the UV-A band, in order to verify the efficiency of the TiO₂ on causing the degradation of the SO₂. As a qualitative proof of this degradation, SEM/EDS and Infrared techniques were used before exposure to SO₂, after exposure to the pollutant gas and after exposure to radiation. After the results were obtained, the conclusion was that the mortars with higher TiO₂ content were the ones with the best physical properties, and it was also possible to verify the efficiency of the added substance for the release of SO₂ from contaminated mortars.

Keywords: Nanomaterials. Titanium dioxide. Facade cladding. Self-cleaning mortars. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa do zoneamento bioclimático (Zona 8)	22
Figura 2 - Museu Dalian (China).....	30
Figura 3 - Hospital Manuel Gea González (México)	31
Figura 4 - Aplicação de TiO ₂ em revestimento cerâmico	32
Figura 5 - Mitigação da poluição proporcionada pelo TiO ₂	32
Figura 6 - Relação entre degradação e radiação UV-A	34
Figura 7 - Esquematização de fotoreator catalítico de Husken <i>et al.</i> (2009).....	34
Figura 8 - Degradação de NO _x para diferentes URA e radiações UV-A	36
Figura 9 - Valores médios da resistência à tração na flexão aos 14 dias de idade	38
Figura 10 - Fluxograma geral da metodologia empregada.....	49
Figura 11 - Curva granulométrica da areia.....	57
Figura 12 - Análise do TiO ₂ obtida através de DRX sem moagem.....	58
Figura 13 - Micrografia de TiO ₂	59
Figura 14 - Relação a/c das argamassas	60
Figura 15 - Densidade de massa aparente média das argamassas (kg/m ³).....	61
Figura 16 - Absorção de água por capilaridade (10 min e 90 min).....	62
Figura 17 - Coeficiente de capilaridade das argamassas (g/dm ² .min ^{1/2}).....	63
Figura 18 - Absorção de água por imersão (%).....	63
Figura 19 - Resistência média a compressão das argamassas	64
Figura 20 - Resistência média à tração na flexão das argamassas.....	65
Figura 21 - Argamassas antes e após exposição ao SO ₂	66
Figura 22 - Espectro de infravermelho da argamassa de referência.....	66
Figura 23 - Espectros de infravermelho das argamassas com incorporação de TiO ₂	67
Figura 24 - Espectro de TiO ₂ (anatase)	69
Figura 25 - EDS da argamassa CP0	70
Figura 26 - EDS da argamassa CP7.5	71
Figura 27 - Espectro de liberação de SO ₂ da argamassa sem incorporação de TiO ₂	72
Figura 28 - Espectro de liberação de SO ₂ das argamassas com incorporação de TiO ₂	72
Figura 29 - Mapa de cores das argamassas CP0 e CP7.5	74
Figura 30 - Distribuição do enxofre e cálcio na amostra CP0 após exposição ao SO ₂	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição de reservas de minerais de titânio no Brasil	25
Tabela 2 - Levantamento da produção mundial de dióxido de titânio	26
Tabela 3 - Dados das reservas e produção mundial de titânio referentes à 2013	26
Tabela 4 - Estatísticas de preço do titânio no Brasil (U\$\$/t).....	27
Tabela 5 - Avaliação da degradação dos NOx para diferentes condições ambientais	36
Tabela 6 - Valores de absorção de água por imersão da pesquisa de Gomes (2012).....	39
Tabela 7 - Resultados gerais alcançados por Austria (2015).....	40
Tabela 8 - Tipos de Cimento Portland disponíveis no mercado.....	42
Tabela 9 - Caracterização física da areia utilizada	51
Tabela 10 - Caracterização do cimento utilizado	51
Tabela 11 - Consumo de materiais utilizados para a moldagem	52
Tabela 12 - Métodos de ensaio de caracterização das argamassas no estado endurecido	53
Tabela 13 - Faixas de comprimentos de onda dos LED's	54
Tabela 14 - Caracterização física da areia	56
Tabela 15 - Caracterização física do cimento.....	57
Tabela 16 - Composição química do dióxido de titânio	58
Tabela 17 - Caracterização física do TiO ₂	59
Tabela 18 - Consistência das diferentes determinações de argamassas	60
Tabela 19 - Resultados para densidade de massa no estado fresco	61
Tabela 20 - Composição química das argamassas.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CO	Monóxido de Carbono
CP II Z-32	Cimento Portland composto com pozolana, cuja resistência inicial é de 32 MPa
DRX	Difração de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
HC	Hidrocarbonetos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
AA	Absorção de Água
SO _x	Óxidos sulfurosos
TiO ₂	Dióxido de titânio
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV	Ultravioleta
URA	Umidade Relativa do Ar
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
N ₂	Nitrogênio
CP	Cimento Portland
CP0	Corpo de prova de referência
CP2,5	Corpo de prova com adição de 2,5% de TiO ₂
CP5	Corpo de prova com adição de 5% de TiO ₂
CP7,5	Corpo de prova com adição de 7,5% de TiO ₂
CP10	Corpo de prova com adição de 10% de TiO ₂
SO ₂	Dióxido de enxofre
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
O ₂	Oxigênio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
Nm	Nanométrico
EPA	Environmental Protection Agency
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

US\$	Dólar
%	Porcentagem
T	Tonelada
Mt	megatonelada
g/cm ³	grama por centímetro cúbico (unidade de massa específica)
°C	grau celsius (unidade de temperatura)
cm ²	centímetro quadrado (unidade de área/superfície)
W/m ²	watts por metro quadrado (unidade)
L/min	litros por minuto
g/L	gramas por litro
pH	potencial Hidrogeniônico
ppm	parte por milhão
ppmv	parte por milhão de volume
S	Segundo
mg/hr/m ²	miligramas por hora por metro quadrado (unidade de
rpm	rotações por minuto
t	Transmitância

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Justificativa	14
1.3	Objetivos	15
1.3.1	<i>Objetivo principal</i>	15
1.3.2	<i>Objetivos específicos</i>	16
1.4	Estrutura da dissertação	16
2	SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL	17
2.1	Evolução da preocupação ambiental	17
2.2	Poluentes atmosféricos	18
2.3	Condições de exposição	21
2.4	A importância dos materiais sustentáveis	23
3	DIÓXIDO DE TITÂNIO	24
3.1	Propriedades e características	24
3.2	Fases cristalinas, disponibilidade e custo	24
3.3	A fotocatalise como mecanismo de combate aos efeitos da poluição	27
3.4	Aplicações do TiO ₂ na construção	29
3.5	Estudos em materiais cimentícios	33
4	FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS	41
4.1	Seleção de Materiais	41
4.1.1	<i>Cimento Portland</i>	41
4.1.2	<i>Agregado Miúdo</i>	42
4.1.3	<i>Aditivos</i>	43
4.1.4	<i>Água</i>	43
4.3	Caracterização dos Materiais	43
4.3.1	<i>Caracterização da areia</i>	44
4.3.2	<i>Caracterização do cimento</i>	45
4.3.3	<i>Caracterização do fotocatalisador</i>	46
4.4	Formulação da massa e confecção dos corpos de prova	46
4.5	Caracterização dos corpos de prova	47
4.5.1	<i>Estado fresco</i>	47
4.5.2	<i>Estado endurecido</i>	47
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49

5.1	Escolha dos Materiais Utilizados	49
5.3	Caracterização do Dióxido de Titânio	50
5.4	Caracterização do Agregado Miúdo	50
5.5	Caracterização do Cimento	51
5.6	Formulação da massa e confecção dos corpos de prova	51
5.7	Análise das propriedades das argamassas	52
5.7.1	<i>Estado fresco</i>.....	52
5.7.2	<i>Estado endurecido</i>	53
5.8	Avaliação fotocatalítica	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
6.1	Caracterização da areia	56
6.2	Caracterização do cimento	57
6.3	Caracterização do TiO₂.....	57
6.5	Caracterização das argamassas.....	59
6.5.1	<i>Estado fresco</i>.....	59
6.5.2	<i>Estado endurecido</i>	61
6.6	Análise da degradação da poluição (SO₂)	65
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	76
7.1	Conclusões sobre o estudo.....	76
7.2	Sugestões para pesquisas futuras	76
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Além dos fatores técnicos, econômicos e estéticos, que visam a obtenção de materiais que atendam aos requisitos de qualidade, durabilidade e acessibilidade ao custo, o aspecto relativo à sustentabilidade fez com que a produção dos materiais fosse vista diante de uma perspectiva cada vez mais abrangente e profunda.

O conceito de sustentabilidade na construção está relacionado à utilização racional de recursos naturais, empregando materiais ecologicamente corretos e alterando o mínimo possível o ambiente no qual as edificações estão inseridas. Os cuidados devem ter início na fase de projeto, prosseguirem durante a construção e participarem da etapa de utilização da edificação (BREMER *et al.*, 2013).

Dessa forma, torna-se primordial a adoção de medidas inovadoras no que tange a busca por novos procedimentos que visem aliar sustentabilidade ao processo construtivo, tendo em vista a obtenção de materiais com maior ciclo de vida e de edificações mais duráveis, que atuem de modo a reduzir os impactos ambientais. Essas inovações remetem a processos em que são geradas melhorias aos materiais – sejam estas relacionadas ao custo, desempenho ou sustentabilidade – mediante substituição ou adição de novas substâncias à sua constituição.

Além disso, o custo total de uma edificação ou de seus sistemas considera, conforme a NBR 15575-1 (ABNT, 2013a), além do custo inicial, os de operação e manutenção ao longo da sua vida útil e, dessa forma, encontrar materiais que reduzam a necessidade de manutenção de componentes construtivos torna-os um avanço para o ramo da construção e para as construtoras que conseguirem incorporá-los às suas atividades.

Assim, deve-se considerar a crescente necessidade de uma compreensão ampliada dos processos físicos e químicos, desde os macroscópicos aos de escala nanométrica, para a análise das propriedades dos materiais a serem estudados. E, diante disso, no que se refere aos estudos sobre a nanotecnologia, têm sido ascendentes as quantidades de investigações a seu respeito, uma vez que esta possibilita o maior entendimento sobre o comportamento dos materiais, e, conseqüentemente, possibilita o maior controle das propriedades que se deseja para estes (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008).

É neste contingente que a presente pesquisa aborda um estudo sobre a incorporação de dióxido de titânio na composição de argamassas, com o intuito de produzir um material alternativo para revestimento que atue como avanço científico no que compete ao melhoramento de componentes construtivos e de medidas mitigadoras da poluição que é

absorvida pelos elementos constituintes das fachadas de edificações e proporciona a estas patologias que interferem em sua durabilidade.

1.1 Justificativa

Alguns agentes vêm sendo descobertos e utilizados para viabilizar a redução dos impactos negativos proporcionados ao meio e ambiente construído, dentre os quais pode-se destacar os nanomateriais. Conforme Santos (2013), o maior destaque destes na construção remete ao seu uso em revestimentos e pinturas, e a vantagem dessa aplicação reflete-se na durabilidade, transparência e na possibilidade de acrescentar novas características aos produtos.

Como exemplo de nanomateriais pode-se citar o dióxido de titânio (TiO_2), que é considerado por inúmeros pesquisadores como um excelente agente na degradação da poluição. Fujishima e Zhang (2006) elucidam essa afirmação ao ressaltar que uma vez que possua o TiO_2 em sua composição, a superfície exposta tem o potencial de retardar a velocidade de contaminação. Isso acarreta não somente em uma diminuição nos custos de operações que visem a manutenção da edificação, mas também no intervalo de tempo em que as manutenções devem ocorrer, haja vista o poder autolimpante que a substância possui.

Tornou-se mundialmente nítido o interesse científico e industrial, nas mais diversas áreas da engenharia, pela degradação de poluentes utilizando o dióxido de titânio, e este vem aumentando demasiadamente nas últimas décadas. Um indicador disso está no número de artigos e patentes publicadas nas últimas duas décadas, que só tem aumentado exponencialmente, sendo os estudos concentrados na análise das principais fases dessa substância: o rutilo e a anátase (AUGUGLIARO *et al.*, 2010).

Hartwig *et al.* (2015) estudaram a avaliação da aplicabilidade de dióxido de titânio quimicamente inerte, sintetizado por implantação de feixe de íons para proteção contra corrosão do aço inoxidável AISI 304, em solução de cloreto de sódio, examinado para diferentes parâmetros de implantação e recozimento. Já Abdullah e Kamarudin (2015) utilizou a substância na tecnologia de células de combustível, aumentando o desempenho destas.

Stamate e Lazar (2007) relatam algumas aplicações do TiO_2 voltadas para a Engenharia Civil, a saber: tratamento de água, autolimpeza de materiais, efeito antiembaçante (comum em vidros e espelhos) e purificação do ar. Já existem estudos realizados em diversos componentes construtivos, dentre os quais encontra-se PVC (FUJISHIMA *et al.*, 1999), aço (EVANS; SHEEL, 2007), madeira (FORSTHUBER *et al.*, 2013), concretos (HUSKEN *et al.*, 2009), peças pré-moldadas de concreto utilizadas para pavimentação (MELO, 2011),

argamassas (MARANHÃO, 2009; CASAGRANDE, 2012; GOMES, 2012; CARVALHO *et al.*, 2013; BONATO *et al.*, 2014; DIAMANTI *et al.*, 2015; AUSTRIA, 2015; GUILLÉN *et al.*, 2017), e outros.

Já existem produtos constituídos por TiO₂ disponíveis no mercado europeu, todavia, ainda se carece da adequação de condições mais condizentes com realidade atual de agressão atmosférica, para que seja possível a aplicação prática efetiva no mercado (HUSKEN *et al.*, 2009). Pode-se, portanto, afirmar que ainda existem poucos trabalhos em escala experimental envolvendo a incorporação de dióxido de titânio em materiais de construção, especialmente no Brasil, o que impossibilita o avanço significativo da ciência no incentivo à essa nova tendência.

Sobre a carência na bibliografia acadêmica do país, Austria (2015) relata que isso se dá em decorrência de as pesquisas acerca da temática abordada ainda serem recentes e não tão conhecidas as propriedades e características do desempenho dos materiais que são produzidos com o uso dessa substância.

Em virtude disso, o presente estudo procura verificar o efeito fotocatalítico do TiO₂ em argamassas, com o intuito de promover a degradação do SO₂, um dos maiores poluentes atmosféricos existentes, admitindo-se condições de envelhecimento acelerado para as peças submetidas à exposição. Todavia, mesmo tendo em vista a funcionalidade proporcionada por esta degradação, deve-se buscar, ao se estudar materiais alternativos, não causar prejuízo significativo às propriedades físicas das peças confeccionadas. Sendo assim, foram realizados ensaios de caracterização tanto dos materiais utilizados para obtenção das argamassas, como destas, em seu estado fresco e endurecido. Quanto à verificação fotocatalítica, para isso as peças foram submetidas à exposição em câmara de SO₂, para envelhecimento acelerado, e em seguida umedecidas e expostas à radiação ultravioleta, na faixa UV-A, para verificação da eficiência do TiO₂ quanto à degradação do gás poluente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo principal

O objetivo principal deste trabalho é realizar um estudo sobre a influência da incorporação de diferentes teores de incorporação de dióxido de titânio (TiO₂) nas argamassas, assim como a eficácia do processo fotocatalítico mediante exposição ao agente poluente SO₂.

1.3.2 Objetivos específicos

Quanto aos objetivos específicos, tem-se:

- i. Obter as características físicas, químicas e morfológicas dos materiais utilizados;
- ii. Caracterizar as argamassas produzidas em seu estado fresco e endurecido, analisando suas propriedades químicas, físicas e morfológicas;
- iii. Avaliar a influência dos diferentes teores de adição de TiO_2 ;
- iv. Verificar se há a degradação do gás poluente, através da diminuição do enxofre nas argamassas produzidas.

1.4 Estrutura da dissertação

A presente pesquisa encontra-se estruturada em oito capítulos.

O Capítulo 1, que se encerra com este tópico, apresenta o contexto no qual se insere o estudo e a justificativa para tal abordagem científica. Segue ainda apresentando o problema que motivou a pesquisa e os objetivos que foram traçados.

O Capítulo 2 retrata a sustentabilidade na construção civil, com ênfase na preocupação ambiental insurgente e utilização de materiais alternativos para suprir a demanda por tecnologias limpas, bem como os principais agentes responsáveis pela poluição atmosférica.

O Capítulo 3 traz como foco o dióxido de titânio, realizando uma exposição sobre suas propriedades, mecanismo de degradação, fases cristalinas, disponibilidade e custo, de modo a possibilitar a compreensão sobre suas aplicações e estudos de sua incorporação em materiais de construção, em virtude do processo de fotocatalise, para remoção dos poluentes atmosféricos e autolimpeza, e, conseqüentemente, melhoria da durabilidade do revestimento das fachadas e aumento de vida útil das edificações.

O Capítulo 4 aborda as etapas que devem existir para a produção e caracterização de argamassas com incorporação de dióxido de titânio, citando os métodos de análise e ensaios que podem ser utilizados.

O Capítulo 5, por sua vez, concentra-se na apresentação da metodologia delineada para o alcance dos objetivos do trabalho e obtenção de seus resultados. Para tanto são elencadas as normas que foram necessárias para a realização do procedimento experimental, além de explicações gerais sobre as condições estabelecidas para o desenvolvimento da pesquisa.

O Capítulo 6 traz os resultados da presente pesquisa e a discussão destes.

E, por fim, no Capítulo 7 tem-se as conclusões do estudo, elencando-se ainda futuros estudos que poderão ser realizados como continuação deste.

2 SUSTENTABILIDADE NA CONSTRUÇÃO CIVIL

São crescentes as preocupações ambientais em todas as grandes questões estratégicas da sociedade contemporânea, algo que não ocorria há algumas décadas (SOUZA, 2004). De acordo com Guerino *et al.* (2010), o que fez com que as empresas se voltassem para estudos que buscassem minimizar os impactos negativos proporcionados ao meio foi o aumento das imposições das legislações ambientais aliado às exigências do mercado quanto a produtos fabricados que não prejudiquem o ambiente construído.

Foi diante desse cenário que a poluição atmosférica se tornou alvo de maiores estudos, uma vez que apresentou crescimento nas últimas décadas, tendo consequências tanto na qualidade do ambiente urbano quanto no custo de manutenção dos edifícios, especialmente nas fachadas (PARAMÉS; BRITO, 2010). Assim, o presente capítulo aborda, de maneira sucinta, o desencadeamento dessa evolução da preocupação ambiental, os principais poluentes do ar atmosférico, e, por fim, a importância da fabricação de materiais construtivos alternativos que possibilitem a degradação destes.

2.1 Evolução da preocupação ambiental

Segundo Lima (1999), a relação entre educação e meio ambiente começou a ser pensada devido à problematização da própria crise ambiental e foi, de certo modo, validada pela iniciativa da Organização das Nações Unidas (ONU) de promover os primeiros encontros internacionais para discutir o problema e suas possíveis soluções, como na Conferência das Nações Unidas para o Ambiente Humano, realizada em Estocolmo, cuja declaração apontava a educação ambiental como instrumento estratégico para obtenção da melhoria da qualidade de vida e desenvolvimento. A partir de então, foram desenvolvidos mecanismos de controle de problemas ambientais que serviam tanto para monitoramento do problema, como para direcionamento das ações paliativas.

De extrema importância para a adoção de uma postura mais preocupada com as questões ambientais, foi também a criação da Agenda 21, que consistiu em um instrumento de planejamento para construção de sociedades sustentáveis, levando em consideração a proteção ambiental, justiça social e eficiência econômica, e que foi definida na Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, que foi realizada no Rio de Janeiro, no ano de 1992, ficando por isso mais conhecida como Rio 92, da qual participaram 179 países, os

quais atestaram a necessidade de se tentar promover o desenvolvimento sustentável e estabeleceram as diretrizes a serem seguidas para alcançar esse fim (MMA, 2016).

Diante disso, Pombo e Magrini (2008) enfatizam a crescente consciência da população sobre os danos causados ao meio ambiente e à saúde de comunidades ao longo da evolução dos processos produtivos, assim como retratam como o conceito de gestão ambiental passou, a nível mundial, por profundas transformações ao longo dos últimos tempos.

Brasil *et al.* (2014) relatam também que:

“O meio ambiente tem sido pauta de discussão de muitos encontros de autoridades governamentais em todo mundo e a nível local, em que se apresenta uma questão recorrente como promover o desenvolvimento sem degradar a natureza e prejudicar a qualidade de vida do homem do século XXI. Principalmente quando se discute a ocupação das áreas urbanas fica patente a questão dos sistemas de transporte e as energias renováveis sempre presente nas pautas de negociação” (BRASIL *et al.*, 2014).

E nesse sentido, o setor da construção civil, como um dos âmbitos produtivos que mais proporcionam impactos negativos ao meio, sejam estes decorrentes das atividades mais simplórias, como reformas e manutenção predial, ou de grandes construções e demolições, passou a requerer que fossem implantadas alternativas para os mais diversos passivos ambientais provenientes das práticas humanas inadequadas no ambiente construído.

Em virtude disso, inúmeros estudos foram desenvolvidos, e dentre eles encontra-se o de Bremer *et al.* (2013), que realizaram um estudo sobre as práticas de sustentabilidade adotadas em empreendimentos de construção civil. Os autores verificaram que na cidade que foi objeto do estudo de caso, Belo Horizonte, a preocupação com a sustentabilidade e a inovação foi constatada nas empresas construtoras pesquisadas, as quais, em maior ou menor intensidade, buscam incorporar diversas práticas sustentáveis relacionadas a materiais, eficiência energética, uso racional da água e gestão de resíduos, bem como procedimentos de responsabilidade ambiental.

2.2 Poluentes atmosféricos

Os requisitos do usuário relativos à sustentabilidade são expressos não somente pelos fatores durabilidade e manutenibilidade, mas também pelo impacto ambiental, conforme a NBR 15575-1 (ABNT, 2013a). A norma recomenda que os empreendimentos sejam construídos mediante exploração e consumo racionalizado de recursos naturais, de modo a

promover menores consumos de água, energia, matérias-primas e degradação ambiental, e, nesse contingente, devem ser privilegiados os materiais que ajudem a sanar os problemas ambientais existentes ou causem o mínimo impacto negativo possível.

A NBR 15575-4 (ABNT, 2013b) estabelece que as vedações verticais, tanto internas quanto externas, devem manter a capacidade funcional e as suas características estéticas de forma compatível ao envelhecimento natural dos materiais durante a vida útil do projeto. Nessa perspectiva, a NBR 15575-1 (ABNT, 2013a) considera a durabilidade como a capacidade da edificação ou de seus sistemas manterem seu desempenho requerido durante a vida útil, ou período de tempo em que um edifício e seus sistemas se prestam às atividades para as quais foram projetados. Para isso, deve-se considerar, segundo a norma, a periodicidade e a correta execução dos processos de manutenção especificados no respectivo manual de uso, operação e manutenção, podendo, portanto, ser um valor influenciado positiva ou negativamente pelas ações de manutenção, intempéries e outros fatores internos e externos.

Entretanto, existem na atmosfera, agentes de degradação cuja ação afeta de forma significativa a durabilidade das edificações e, conseqüentemente, isso acaba por acarretar a diminuição da vida útil destas, especialmente através da poluição das fachadas. Segundo Armenta e La Guardia (2016), a poluição do ar remete ao ato de descarga de substâncias nocivas para a atmosfera. Estas, também denominadas poluentes atmosféricos, causam efeitos bastante adversos, principalmente em cidades com elevado grau de urbanização e atividade industrial (CASTRO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Sabe-se que os problemas relativos a esse tipo de poluição em áreas urbanas já são conhecidos há bastante tempo (FENGER, 2009). Cerca de 3000 compostos distintos já foram identificados, sendo a maior parte orgânicos (FENGER, 1999). E, ainda após vários anos, grandes quantidades de compostos químicos são emitidas para a atmosfera pelas indústrias, veículos e outras atividades antrópicas em áreas urbanas (GUARIERO; VASCONSELLOS; SOLCI, 2011).

Os principais poluentes atmosféricos, conforme Castro, Araújo e Silva (2013), são: monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o dióxido de enxofre (SO₂), o ozônio (O₃), a fumaça e os materiais particulados, representados pelas partículas tanto inaláveis quanto em suspensão. Tal poluição têm conseqüências que atingem, além da vegetação, a saúde humana e as edificações. No que tange às construções, estão entre os principais agentes responsáveis por essa degradação os SO_x e NO_x (FREITAS, 2016). Todavia, Zeng *et al.* (2017) volta sua atenção para o aspecto da saúde humana, que é, segundo ele, fortemente influenciado pela poluição do ar e já ocorre em diversos países.

O estudo realizado por Chen *et al.* (2016), em 116 cidades da China, verificou que o aumento das emissões industriais de dióxido de enxofre (SO₂) foi responsável pelo crescimento do número de pacientes com câncer de pulmão em 3,5% e a mortalidade por doença respiratória em 3%, chegando a obter que são retiradas aproximadamente cem mil vidas por ano, devido à poluição por SO₂ (CHEN *et al.*, 2016). No Brasil, o destaque fica para a cidade de São Paulo, onde Armenta e La Guardia (2016) classificam os índices de qualidade do ar como pouco saudável, de forma que todos podem começar a ter efeitos diversos na saúde da população.

Estes problemas ambientais e de saúde pública estão diretamente relacionados aos veículos automotores e as atividades industriais, que são os principais responsáveis pela presença dos mais variados compostos na atmosfera (CASTRO; ARAÚJO; SILVA, 2013). Estima-se que, nos dias atuais, a frota veicular mundial seja dez vezes maior que a frota de cinquenta anos atrás. Devido a esse crescente aumento, os veículos automotores são considerados a principal fonte de poluição atmosférica urbana (FENGER, 2009).

As estatísticas mais atuais que se tem para a cidade de Fortaleza, localizada no estado do Ceará, apresentava, em junho de 2017, uma frota de veículos circulantes equivalente a 1.051.950 milhões, de acordo com o último estudo divulgado pelo Departamento Nacional de Trânsito. Este valor corresponde a um aumento de cerca de 1,24% em relação ao ano anterior (DENATRAN, 2017). Isso se deve ao crescente aumento da população do município, estimada em julho de 2017, pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017) em 2.627.482 habitantes.

Dessa forma, a deterioração da qualidade do ar, principalmente nos centros urbanos, tem despertado a atenção de cientistas para a relevância de pesquisas relacionadas à temática, de modo a propor soluções e medidas mitigadoras para os impactos causados à atmosfera (SCHIRMER; GAUER, 2012). Essa preocupação com a diminuição da qualidade ambiental por conta dos diversos tipos de poluição vem trazendo reflexões à sociedade, que procura encontrar soluções através da aplicação de tecnologias (VIANNA, 2015). Nesse contexto, Brancher *et al.* (2009) afirma que essa busca por tecnologias limpas e eficientes, com alto poder de destruição de poluentes e baixos custos esteve em considerável ascensão nos últimos anos. Tal fato remete a busca de materiais alternativos a serem utilizados para a mitigação da poluição e melhoria das condições de saúde pública e das edificações.

2.3 Condições de exposição

As manchas constituem um dos problemas mais frequentes relacionados às manifestações patológicas das fachadas das edificações. Dentre os principais responsáveis pelo manchamento estão: os agentes climáticos (como o vento, a precipitação pluviométrica, a radiação solar, a temperatura, a umidade relativa do ar e contaminantes atmosféricos), a geometria e a qualidade dos materiais utilizados (POYASTRO, 2010). É importante ressaltar também que a combinação de poluentes do ar com agentes naturais, como o vento e a chuva, assim como a interação destes com os materiais das fachadas, a geometria e os seus detalhes, acaba por determinar mudanças visuais e a alteração estética dos edifícios (AUSTRIA, 2015). Tais alterações demonstram a degradação que ocorre em decorrência da exposição do revestimento.

De acordo com a NBR 15575-1 (ABNT, 2013a), essa degradação remete à redução do desempenho devido a atuação de um ou mais agentes, que atuam sobre os sistemas da edificação, contribuindo para diminuição do seu comportamento em uso. Também é importante ressaltar que as manchas nas fachadas das edificações, provenientes da exposição aos diversos agentes agressivos externos, acarretam não só em um aspecto estético inadequado, mas ainda prejudicam o desempenho e durabilidade das habitações, tendo como consequência disto, gastos onerosos com manutenção.

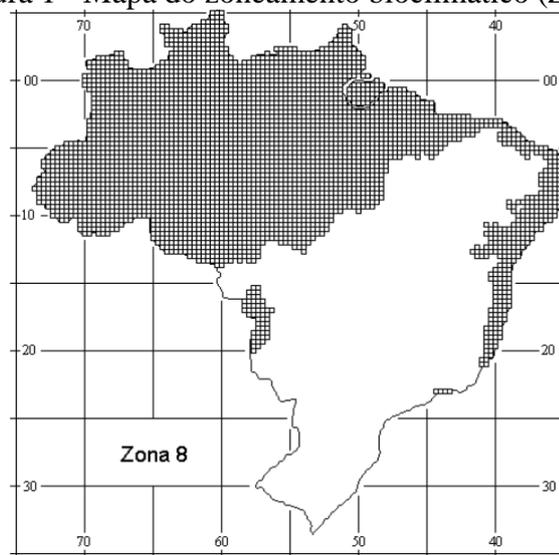
Ainda conforme a NBR 15575-1 (ABNT, 2013a), as condições de exposição equivalem ao conjunto de ações tanto atuantes sobre a edificações, incluindo cargas gravitacionais, como as externas ou resultantes da ocupação. Assim, para que uma edificação seja construída adequadamente, faz-se necessário considerar as condições climáticas locais.

É importante ressaltar que o presente estudo não se limita à cidade de Fortaleza-CE, especialmente porque as peças, avaliadas em relação ao seu princípio fotocatalítico, foram submetidas a condições de ensaio de envelhecimento acelerado, e não de exposição às condições atmosféricas locais. Contudo, acredita-se ser importante apresentar as condições atmosféricas locais, como forma de orientação para futuros trabalhos, uma vez que a pesquisa consiste em um estudo pioneiro na região. Assim, mesmo que as peças confeccionadas não tenham sido expostas ao intemperismo natural, tais dados servem como base teórica para qualquer pesquisa que realize um estudo no âmbito e servem de parâmetro para qualquer região que se encontre na mesma zona bioclimática.

O zoneamento bioclimático brasileiro possibilita agrupar os climas semelhantes e estabelecer diferentes características relacionadas ao processo construtivo em função desses

ambientes em todo o país. Ele é discriminado mediante a NBR 15220-3 (ABNT, 2005), que compreende oito zonas que, por sua vez, agrupam no total 330 cidades nas regiões de climas semelhantes existentes, sendo a cidade de Fortaleza localizada na Zona 8 (Figura 1), que abrange 53,7% do território nacional.

Figura 1 - Mapa do zoneamento bioclimático (Zona 8)



Fonte: NBR 15220-3 (2005).

Localizada na região nordeste do Brasil, Fortaleza é uma cidade de clima ameno, possuindo temperatura anual média de 26,6 °C, umidade de 83% e uma velocidade de vento de 1.5 m/s, de acordo com o INMET (2017). Sobre as condições de exposição, Melo (2011) e Husken *et al.* (2009) relatam que peças submetidas a maiores radiações e menores valores de umidade relativa do ar apresentaram uma maior oxidação de NOx (que foi o poluente estudado).

De acordo com os dados para o período de 1961 a 1990, com os relatórios disponibilizados pelo INMET, para a cidade de Fortaleza-CE, tem-se que o período em que se tem as condições mais satisfatórias à ocorrência do processo fotocatalítico em Fortaleza-CE é no segundo semestre do ano. Entretanto, é importante a ressalva que as variáveis climatológicas já sofreram alterações ao longo dos anos, e a umidade que, no período retratado era de 78,8% encontra-se atualmente em 83%. Buscou-se informações também informações com a Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos, contudo, os dados disponibilizados não permitem que sejam gerados gráficos nos quais se pudesse tratar um perfil das variáveis temperatura, umidade relativa do ar e insolação (exposição solar).

2.4 A importância dos materiais sustentáveis

Conforme a lei nº 6.938 (BRASIL, 1981) entende-se por meio ambiente, “o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas”. A mesma lei institui que a poluição se refere à degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que afetem, dentre outros aspectos, a saúde, bem-estar da população e o lançamento de compostos orgânicos fora dos padrões ambientais estabelecidos, o que acarreta na ameaça ao ambiente construído.

É nesse contingente que essa ameaça, aliada à escassez dos recursos naturais, tornou cada vez mais importante a prática do desenvolvimento sustentável, propiciando a necessidade de aquisição de materiais aprimorados e que minimizem os impactos ambientais negativos. Tal fato também acarretou a tendência de investimento do setor da construção em novos conceitos e soluções viáveis de sustentabilidade. Isso ocorreu através do forte investimento em inovações tecnológicas, já que, na atualidade, o estudo de novas aplicações em todos os setores e, principalmente no âmbito da Construção Civil, denota a importância que proporcionam para o crescimento econômico mundial.

Os materiais utilizados em uma construção vão desde a locação e infraestrutura das obras até a fase de acabamento, e estudar suas características e propriedades, faz-se, então, imprescindível, no intuito de aumentar a vida útil das edificações, que, por sua vez, depende da qualidade e durabilidade destes para aplicações diversas. Conforme Navarro (2006), a evolução destes não é recente e, já anteriormente à revolução industrial, os materiais de construção já eram vistos como uma ferramenta indispensável à vida em sociedade, mas a partir daí suas funcionalidades começaram a se multiplicar.

Tendo em vista as mais variadas propriedades que passaram a ser estudadas devido à essa reprodução de inúmeros tipos de materiais, a escolha destes passaram a se tornar cada vez mais importante e tendo influência no equilíbrio entre a qualidade, o tempo e o custo despendido para um empreendimento. Quanto a isso, Asce e Faeghi (2014) ressaltam que estes três objetivos competitivos são primordiais para o bom desempenho de um projeto e otimização de recursos, sendo uma das grandes preocupações da etapa de planejamento de uma obra. Dessa forma, torna-se relevante atentar para uma busca seletiva de materiais já na fase de concepção, uma vez que estes interferem tanto na qualidade, quanto no tempo e custo que se gasta para a construção, sendo responsáveis por proporcionar aspectos de durabilidade, funcionalidade e estética a uma edificação, sem que necessitem prejudicar o meio ambiente para o alcance desse propósito.

3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Este capítulo traz uma abordagem acerca do dióxido de titânio, relatando suas principais propriedades e características, fases cristalinas, disponibilidade e custo, de forma a destacar a sua importância na redução dos impactos negativos advindos das ações antrópicas perante o ambiente construído. São apresentados ainda aplicações e estudos que se destacaram no âmbito e que são fundamentais para a disseminação do conhecimento referente ao desenvolvimento de materiais sustentáveis cuja produção engloba a adição de nanomateriais.

3.1 Propriedades e características

O dióxido de titânio pode ser encontrado na forma de pó branco, sendo muito empregado como pigmento, para dar alvura, luminosidade e opacidade a uma variedade de produtos. Tal pigmento possui uma resistência elevada à mudança de cor e estabilidade térmica, ótimo poder de cobertura e é isento de toxicidade. Tudo isso lhe confere grande capacidade de dispersão, reflexão e difração de luz, bem como pouca absorção em toda a faixa do espectro de luz visível (BALTAR *et al.*, 2008). Devido ao seu efeito autolimpante, purificador e bactericida, o dióxido de titânio tornou-se uma substância cada vez mais estudada no mundo, tendo em vista a melhoria de suas características quando incorporada aos diversos tipos de materiais existentes.

Quando essa substância é adicionada ao processo de produção de componentes construtivos para a função de proteção contra a degradação, que acontece por decomposição da poluição orgânica, ela atua conferindo autolimpieza e reduzindo o tamanho dos poros do material em que for incorporada à mistura (SANTOS, 2013).

Baltar *et al.* (2008) enfatiza que sua utilização se deve às excepcionais propriedades do titânio, que além das já citadas, ressalta-se a elevada densidade (4,5 g/cm³), tenacidade, alto ponto de fusão (1.670 °C), assim como elevada resistência mecânica (comparada à do aço) e à corrosão (equivalente à da platina).

3.2 Fases cristalinas, disponibilidade e custo

O dióxido de titânio é um fotocatalisador que possui várias fases cristalinas, dentre elas rutilo, ilmenita, anatásio e bruquita (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). As mais conhecidas conforme a literatura que aborda aplicação em materiais de construção são rutilo e anátase (ou anatásio).

Conforme Paramés e Brito (2010), enquanto o rutilo é vastamente utilizado para aplicações de pigmentos, devido ao seu elevado índice de refração, a anátase é um material útil para aplicações fotocatalíticas, devido ao seu forte poder oxidante quando exposta à radiação ultravioleta, assim como à sua estabilidade química e ausência de toxicidade.

A menor densidade do anatásio em comparação com a do rutilo origina diferenças significativas em várias propriedades físicas. Como exemplo disso pode-se citar que enquanto o primeiro é mais estável a baixa temperatura, o segundo é a forma dominante a alta temperatura (REGO, 2008).

O país com as maiores reservas do minério de titânio do mundo é a China, seguida pela África do Sul, Índia e Austrália. O Brasil encontra-se na quinta colocação em relação às maiores reservas mundiais de ilmenita (também fase cristalina do TiO_2), estando a principal mina do mineral titânio localizada na costa nordeste, no litoral paraibano, ao sul da fronteira do estado do Rio Grande do Norte. Além disso, o país possui as maiores jazidas de titânio na forma de anatásio nos estados de Goiás e Minas Gerais (DOS SANTOS, 2010).

Na Tabela 1 está representada a distribuição de reservas nacionais de minerais de titânio por estado brasileiro em função das fases cristalinas comercializadas do dióxido de titânio, sendo possível visualizar que a que mais se destacou no Brasil foi a anatase, possuindo significativamente mais reservas que as demais formas de titânio encontradas.

Tabela 1 - Distribuição de reservas de minerais de titânio no Brasil

Estado	Reserva Medida (10^3 t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Bahia	2.645	161	-
Espírito Santo	1.015	1	-
Goiás	17	-	15.683
Minas Gerais	1.639	-	250.382
Paraíba	2.261	1.137	-
Pernambuco	454	-	-
Rio de Janeiro	40	3	-
Rio Grande do Sul	6	-	-
São Paulo	32.468	-	-
Total	40.545	1.302	266.065

Fonte: DNPM (2006).

Em 2007, o consumo mundial de pigmentos de TiO_2 chegou a ser aproximadamente 4,9 milhões de toneladas, e a previsão para 2015 indicou cerca de 7,3 milhões de toneladas, das quais 3 milhões de toneladas seriam demandadas para a China (BALTAR *et al.*, 2008).

Um estudo mais recente, divulgado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, em 2014 ressalta ainda que a produção mundial do TiO_2 em 2013 foi correspondente à 7,6 Mt (megatoneladas), demonstrando um aumento de 4,5% em relação à 2012, no qual haviam sido registradas 7,0 Mt, como é possível observar mediante o que apresenta a Tabela 2.

Tabela 2 - Levantamento da produção mundial de dióxido de titânio

Ano	Produção Mundial TiO_2 (Mt)
2010	6,4
2011	6,7
2012	7,0
2013	7,6

Fonte: DNPM (2012); DNPM (2013); DNPM (2014).

Aproximadamente 88% dessa produção é obtida da ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, vindo o restante do rutilo, considerado mais escasso. As reservas de ilmenita e rutilo totalizam cerca de 715 Mt, estando quase dois terços deste quantitativo localizados na China (28,0%), Austrália (25,7%) e Índia (12,9%). Tem-se ainda que as reservas lavráveis brasileiras de ilmenita e rutilo totalizam 2,6 Mt e representam menos de 0,4% das reservas mundiais, porém faz do Brasil o maior produtor da América Latina, com 1,1% da produção mundial de titânio em 2013, como é possível observar através da Tabela 3, referente aos dados das reservas e produção mundial de titânio (DNPM, 2014).

Tabela 3 - Dados das reservas e produção mundial de titânio referentes à 2013

Países	Reservas		Produção			
	Ilmenita 10 ³ t	Rutilo 10 ³ t	Ilmenita 10 ³ t	(%)	Rutilo 10 ³ t	(%)
Brasil	26.000	40	78,2	1,1	2,0	0,3
África do Sul	63.000	8.300	1.100	16,1	120	15,6
China	200.000	-	950	13,9	-	-
Austrália	160.000	24.000	940	13,8	450	58,4
Canadá	31.000	-	770	11,3	-	-
Vietnã	1.600	-	500	7,3	-	-
Moçambique	14.000	510	480	7,0	9	1,2
Madagascar	40.000	-	430	6,3	-	-
Ucrânia	5.900	2.500	410	6,0	60	7,8
Noruega	37.000	-	400	5,9	-	-
Índia	85.000	7.400	340	5,0	26	3,4
Estados Unidos	2.000	*	300	4,4	**	**
Sri Lanka	-	-	32	0,5	-	-
Serra Leoa	-	3.800	-	-	90	11,7
Outros países	25.900	450	89,8	1,3	13	1,7
Total	668.000	47.000	6.820	100	770	100

(-) dado não divulgado ou nulo; (*) – as reservas estão inseridas dentro das reservas da ilmenita; (**) – a produção do rutilo está inserida dentro da produção da ilmenita.

Fonte: Adaptado de DNPM (2014).

Dos principais municípios brasileiros produtores, destacam-se os de Mataraca (PB), São Francisco de Itabapoana (RJ) e Santa Bárbara de Goiás (GO), e das empresas que beneficiaram titânio no Brasil pode-se elencar as Indústrias Nucleares do Brasil S. A. e Titânio Goiás Mineração, Indústria e Comércio Ltda., e, em especial, a Millenium Inorganic Chemicals Mineração Ltda., que é uma organização pertencente ao grupo internacional Cristal Global, considerado o segundo maior produtor mundial de dióxido de titânio, sendo assim, responsável por quase 80% da produção nacional de titânio beneficiado, cujo mineral é extraído de sua mina, que está localizada no município de Mataraca, no estado da Paraíba (DNPM, 2014).

Estatísticas demonstram ainda que os pigmentos de titânio (rutilo) assumem um valor considerável, conforme apresentado na Tabela 4, chegando em 2013 a custar U\$\$ 2.784,0 a tonelada. Por esta razão ainda há um entrave no que diz respeito a utilização dessa substância, sendo necessária uma avaliação acerca do custo-benefício referente ao seu uso na mistura de materiais na prática. Contudo, a relação referente ao custo não se constitui no alvo da presente pesquisa.

Tabela 4 - Estatísticas de preço do titânio no Brasil (U\$\$/t)

Discriminação	2011	2012	2013
Minérios de titânio e concentrados	433,9	1.252,8	1.177,0
Ferrotitânio	6.408,2	5.216,1	4.611,6
Obras de titânio	131.302,8	121.401,1	108.883,2
Pigmentos de titânio (tipo rutilo)	3.136,6	3.661,8	2.784,0

Fonte: Adaptado de DNPM (2014).

3.3 A fotocatalise como mecanismo de combate aos efeitos da poluição

A utilização do dióxido de titânio no combate aos efeitos da poluição é possível graças a um processo químico denominado fotocatalise, que provoca degradação de compostos orgânicos e poluentes, sob efeito da umidade e radiação UV. Este, segundo Almeida (2011), é responsável por gerar radicais hidroxila (OH^\cdot) em quantidades suficientes para ocasionar a degradação de poluentes.

De acordo com Maranhão (2009), neste tipo de processo, o radical é formado a partir de moléculas de água em contato com a superfície do semicondutor, sendo a ativação realizada, segundo Zhao e Yang (2002), mediante luz solar ou artificial. Para os autores, o semicondutor é caracterizado por Bandas de Valência (BV) e Bandas de Condução (BC), sendo a região entre elas chamada de “*band gap*”.

Logo abaixo, tem-se a sequência de reações fotocatalíticas apresentadas por Maranhão (2009), as quais demonstram como ocorre quimicamente o processo de degradação de poluentes atmosféricos, que, por sua vez, se inicia com a incidência da radiação UV na faixa adequada, acarretando o deslocamento de elétrons da banda de valência para a banda de condução, e gerando, assim, o par elétron (Equação 1).



Com isso, a falta de elétrons na banda de valência em contato com a água adsorvida na superfície dissocia a água em OH^- e H^+ (Equação 2), e a falta de elétrons na banda de valência age na OH^- , dissociada da água, formando, dessa forma, o radical de hidroxila (Equação 3).



Ao mesmo tempo, o elétron que foi deslocado para a banda condutora conduz o oxigênio e forma o ânion superóxido (Equação 4), que reage com o H^+ dissociado da água, produzindo radicais de hidroperóxidos (Equação 5).



O uso combinado de fotocatalisadores – tais como o TiO_2 – e materiais (como os cimentícios) retrata um substancial desenvolvimento do efeito fotocatalítico para a mitigação da poluição do ar (CHEN; POON, 2009). Em relação à forma de sua inserção, Paramés e Brito (2010) afirmam que essa aplicação pode ser tanto através da sua inclusão na matriz do material quanto na forma de película fina sobre o substrato em questão. Ao se considerar seu uso em argamassas, tem-se, portanto, que sua inserção pode se dar tanto na matriz cimentícia quanto pode ser usada sim

Segundo Diamanti *et al.* (2013), a eficiência fotocatalítica do TiO_2 varia ao longo do tempo, estando a mesma relacionada com a resistência às condições de exposição da superfície e às interações entre o revestimento e o substrato. Ou seja, para que a substância aja

ativamente de modo a degradar os poluentes em um ambiente sujeito às intempéries é preciso que certas condições sejam satisfeitas.

Sobre isso, Casagrande (2012), confirmou a partir de seu estudo que é possível aumentar ou diminuir a eficiência catalítica através da variação de fatores como umidade relativa, fluxo gasoso e intensidade de radiação, sendo estes parâmetros relevantes ao se tratar da eficiência na fotocatalise.

Melo (2011) constatou em sua investigação que peças submetidas a maiores radiações e menores valores de umidade relativa do ar apresentaram uma maior oxidação de NOx (óxidos de nitrogênio). Husken *et al.* (2009) complementou, afirmando que a medida que aumenta a intensidade luminosa, a taxa de degradação do poluente também aumenta.

Além disso, existem muitos autores que verificaram em suas pesquisas que o crescente teor de TiO₂ não provocou crescimento linear da atividade fotocatalítica; já Melo (2011) relata haver linearidade na degradação de NOx com o crescente teor de TiO₂ incorporado à matriz cimentícia. Isso só ressalta as divergentes conclusões a respeito dessa adição para a degradação de poluentes, permitindo ressaltar que para os diferentes materiais fotocatalíticos disponíveis no mercado tem-se resultados distintos em relação à degradação de NOx (BEELDENS, 2011). Não obstante, também deve-se considerar as distintas condições climáticas de exposição para a análise efetiva dessa degradação.

De acordo com a Environmental Protection Agency – EPA (2010), o sol emite energia sobre um amplo espectro de comprimentos de onda, e no que tange a esta energia, tem-se tanto a radiação infravermelha (luz visível) quanto a ultravioleta (UV), que não se pode ver ou sentir. Conforme a agência, existem três tipos de classificação para a radiação UV, a saber: UV-A (cujo comprimento de onda está na faixa de 320 a 400 nm, sendo esta não absorvida pela camada de ozônio), UV-B (com comprimento na faixa de 290 a 320 nm, e com bastante absorção pela camada de ozônio, porém restando um pouco na superfície terrestre) e UV-C (com comprimento de 100 a 290 nm, e sendo totalmente absorvida pela camada de ozônio e atmosfera).

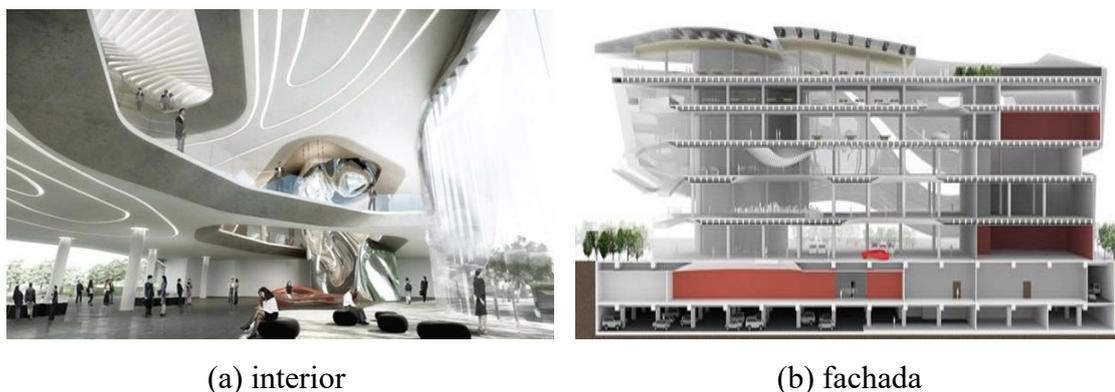
3.4 Aplicações do TiO₂ na construção

Existe no mercado europeu, duas patentes referentes à aplicação do dióxido de titânio em materiais. Uma da *Mitsubishi Materials Corporation*, mediante estudo desenvolvido por Murata *et al.* (1997), sobre blocos para pavimentação, e outra da *Italcementi*, através da pesquisa de Cassar e Pepe (1997), sobre telhas.

Em 2012, foi construído, pela empresa chinesa *10 design*, na cidade de Dalian (China), o Museu Dalian, ilustrado na Figura 5, com pretensões de torná-lo um símbolo de progresso e design sustentável para a região, conforme publicação realizada por Rocha (2012), na PINI WEB.

O prédio, com 35.000 m², e dividido em oito andares (Figura 2b), trata-se de um museu para exposições de planejamento urbano (Figura 2a), em que a inovação está em sua fachada, que é de alumínio e recebe ainda uma membrana de dióxido de titânio (com o intuito de neutralizar a poluição do ar e remover a sujeira na superfície). Uma vez estabelecido o contato com a umidade relativa do ar e/ou gotas da chuva, o elemento construtivo se comporta como um *teflon*, no qual a sujeira não gruda nem se acumula, evitando danos à superfície e diminuindo o custo de manutenção. De acordo com a empresa, esta limpeza é garantida tanto durante o dia – pelo estímulo dos raios ultravioletas – quanto à noite, por alimentação das células fotovoltaicas (ROCHA, 2012).

Figura 2 - Museu Dalian (China)



Fonte: Rocha (2012).

Mais recentemente, a GBR PROJECT (2015), empresa nacional atuante na cidade Brasília-DF, do ramo de Arquitetura e Engenharia, divulgou em sua página, uma matéria referente a fachadas regeneradoras (Figura 3), como alternativa sustentável e de inovação na construção. Tais fachadas regeneradoras, segundo a organização, tratam-se de superfícies nas quais existe uma microcamada de dióxido de titânio, um material que reage quimicamente na presença da luz solar, oxidando a matéria orgânica e transformando os agentes poluidores em vapor de água e dióxido de carbono.

Figura 3 - Hospital Manuel Gea González (México)

(a) fachada regeneradora com TiO_2

(b) detalhe da fachada (geometria)

Fonte: GBR PROJECT (2015).

A empresa mostra como exemplo da técnica, a fachada do hospital “Manuel Gea González”, na Cidade do México (uma das mais poluídas do mundo). Esta fachada foi projetada para ser revestida com um novo sistema de plástico termomoldado e revestido com finíssima camada de dióxido de titânio, misturando sustentabilidade e técnicas avançadas de construção para maximizar a área de superfície, incidência de luz e resistência ao vento para, além de ampliar os benefícios do tratamento aplicado, transmitir leveza e tornar os constituintes facilmente removíveis.

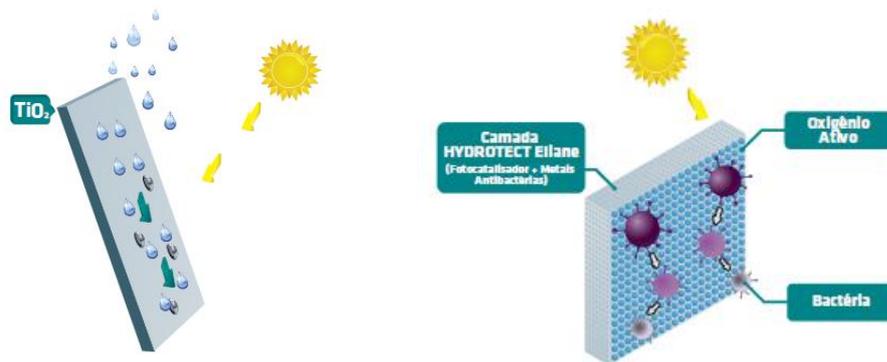
Tal projeto também foi divulgado, no mesmo ano, pela *Share America*, que é a plataforma do Departamento de Estado dos Estados Unidos, na qual se compartilham discussões e informes sobre temas importantes do país, dentre eles, inovação. Segundo a divulgação, o hospital foi projetado pelo escritório de arquitetura de Berlim, o *Elegant Embellishments* (SHARE AMERICA, 2015).

Ainda conforme a *Share America* (2015), o TiO_2 , já utilizado para branquear protetores solares e tintas, foi usado pela primeira vez na arquitetura quando o fabricante de cimento *Italcementi Group* desenvolveu um cimento autolimpante há uma década, desencadeando a posterior descoberta de que a substância também limpa o ar, ampliando, assim, seu potencial para a indústria de edifícios sustentáveis.

No Brasil, existe o Grupo Eliane, que atende ao mercado nacional e internacional, e se trata de uma organização que oferece serviço especializado em soluções construtivas, integradas e competitivas para projetos de engenharia, aliando sustentabilidade à construção. Em seu portfólio, de revestimentos cerâmicos, encontra-se um produto denominado *Hydrotect*, sendo este uma inovação que confere redução de fungos e bactérias, limpando a superfície e atuando, assim, como catalisador de impurezas.

Isso é possível em virtude da incorporação do dióxido de titânio durante o processo de fabricação do revestimento cerâmico, propiciando reações de fotocatalise quando a radiação e gotas de chuva (ou umidade) incidem sobre a superfície (Figura 4a), fazendo com que sejam eliminadas patologias, como o mofo e bolor (Figura 4b), assim como gases poluentes existentes na atmosfera (Figura 5).

Figura 4 - Aplicação de TiO_2 em revestimento cerâmico



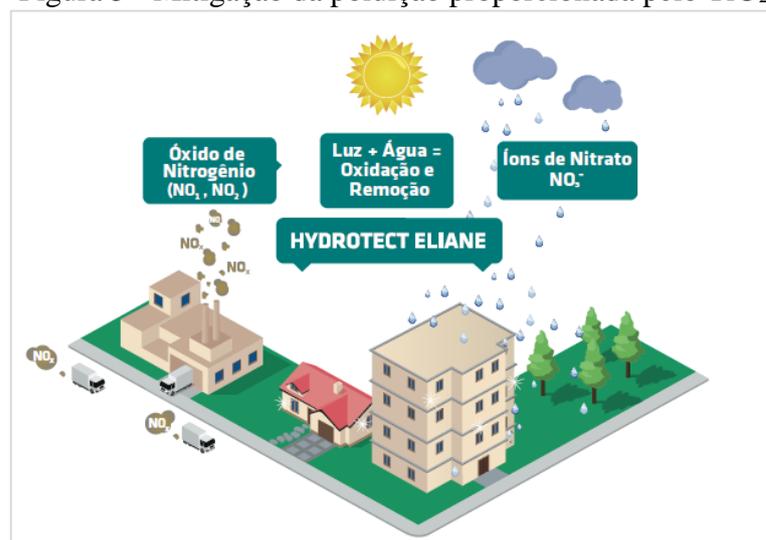
(a) Placa com incorporação de TiO_2 .

(b) TiO_2 em revestimento cerâmico.

Fonte: ELIANE TECNICA (2017).

De acordo com Folli *et al.* (2012), a grande vantagem proporcionada pelo TiO_2 é que, para que a fotocatalise ocorra, são necessários apenas luz solar, oxigênio e água (Figura 5).

Figura 5 - Mitigação da poluição proporcionada pelo TiO_2



Fonte: ELIANE TECNICA (2017).

O *Hydrotect* quando presente nos produtos de revestimento externo dos edifícios, remove gases como os óxidos de nitrogênio, que são produzidos pelos gases de escapamento de veículos e pela fumaça, agindo na purificação do ar. Estes são, por sua vez, oxidados e convertidos em íons de nitrato (que são lavados quando chove). Tem-se ainda que testes em laboratório demonstraram que uma casa de aproximadamente 150 m², quando revestida com o produto, purifica o ar numa proporção equivalente à uma área florestada do tamanho de um campo de futebol, ou é também capaz de purificar a poluição gerada por 12 carros, sem interferir no equilíbrio do ecossistema (ELIANE TÉCNICA, 2017).

Contudo, como foi possível observar pelo que foi exposto até o presente capítulo, a literatura traz que as possibilidades de incorporação dessa substância em componentes construtivos são variadas, indo desde argamassas e concretos a vidros, cerâmica, telhas e outros. No caso específico das argamassas, vale destacar que estas também podem ser utilizadas como rejuntas (utilizados para preenchimento das juntas do revestimento cerâmico) e argamassa decorativa, porém ainda se carece de estudos nessa perspectiva de utilização, especialmente no Brasil.

3.5 Estudos em materiais cimentícios

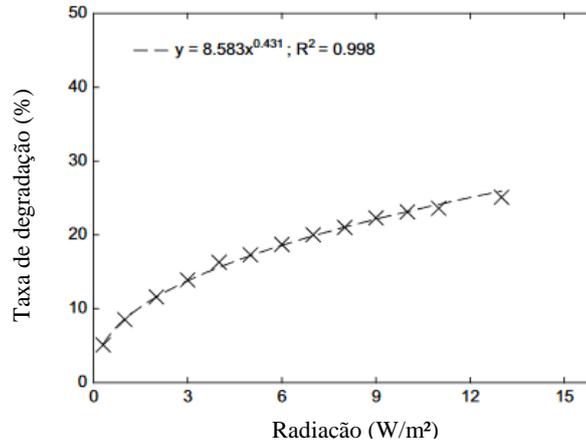
Como exemplo de estudos internacionais realizados pode-se citar o de Husken *et al.* (2009) – que validam a incorporação de dióxido de titânio (TiO₂) em argamassas como uma tecnologia promissora em relação à fotodegradação dos óxidos de nitrogênio, contribuindo para a redução da poluição ambiental – e de Diamanti *et al.* (2015), que retratam um estudo de avaliação da autolimpeza e desempenho fotocatalítico de argamassas, sendo utilizada a fase anatase do dióxido de titânio, cuja exposição natural se deu durante dois anos na zona urbana em Milão, na Itália, obtendo-se uma comprovada eficiência fotocatalítica, uma vez que as amostras com incorporação de dióxido de titânio apresentaram melhores resultados que a de referência (sem adição de TiO₂).

Diamanti *et al.* (2015) realizaram testes em argamassa reforçadas com fibra de vidro, utilizadas para painéis de fachada pré-moldados com isolamento térmico, alcançando através do estudo uma eficiência na fotocatalise de 70% com um traço de 1: 2: 0,56 (cimento: areia: água), sendo o TiO₂ utilizado em percentuais de 2% e 3%, na fase anatase, e em suspensão aquosa, ao invés de inserido na matriz do material.

Em sua pesquisa sobre incorporação de NO_x em concreto, Husken *et al.* (2009) constata que a taxa de degradação do poluente é elevada conforme se aumenta a intensidade

luminosa (Figura 6), o que acarreta na conclusão que a intensidade da radiação é um fator que influencia diretamente a degradação dos poluentes do ar.

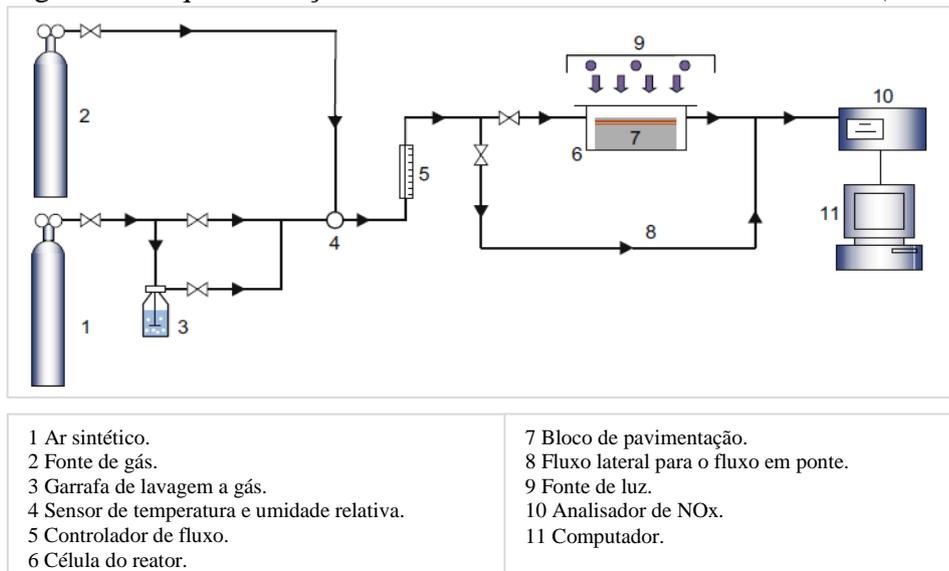
Figura 6 - Relação entre degradação e radiação UV-A



Fonte: Husken *et al.* (2009).

Na Figura 7 tem-se o fotoreator que foi construído para a sua pesquisa, e pelo que se apresenta na literatura, seu trabalho serviu como base para a reprodução de um fotoreator semelhante, construído por Melo (2011), para concreto pré-fabricado para uso em pavimentação.

Figura 7 - Esquemática de fotoreator catalítico de Husken *et al.* (2009)



Fonte: Husken *et al.* (2009).

Dentro da literatura brasileira, o trabalho de Melo (2011) é um dos poucos existentes que relata a abordagem fotocatalítica em materiais. O autor produziu peças pré-

moldadas de concreto, tanto com a fase anátase quanto rutilo, avaliando-as no que tange à degradação de NO_x, com adições de titânio em porcentagens variáveis (3%, 6% e 10%) na argamassa da superfície. Dos resultados obtidos pela pesquisa teve-se, segundo ele, uma grande eficiência de degradação, chegando a alcançar cerca de 68,6 mg/hr/m² de NO_x. Este ainda enfatiza que o aumento do teor de TiO₂ agrega melhor eficiência à peça, e que quanto maior sua porosidade, mais amplo o resultado positivo da degradação, independentemente da espessura de argamassa.

O fotoreator construído por Melo (2011), para avaliação fotocatalítica em ambiente controlado se encontra no Laboratório de Rodovias Verdes da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O aparato possui um sistema de gases, o qual é responsável pelo controle e transporte dos gases até o fotoreator e, em seguida, à atmosfera, sendo constituído por cilindros de ar sintético (79,5% de N₂ e 20,5% de O₂) e óxido nítrico (NO), com concentração de 500 ppmv estabilizado em nitrogênio (N₂), simulando através da mistura dos dois gases uma atmosfera poluída na célula do fotoreator. A partir de controladores de fluxo instalados na tubulação, calibra-se a concentração de poluente e a umidade relativa do ar, enquanto que com os rotâmetros encontrados ao longo da tubulação, controla-se a taxa de fluxo do fluido (velocidade), em L/min. A porcentagem de umidade relativa do ar foi obtida pela dosagem da quantidade de ar que passa por um umidificador ligado à tubulação de ar sintético, e a umidade relativa do ar é controlada através de um higrômetro, que foi instalado no interior da célula do fotoreator (MELO, 2011).

O autor relata ainda que a aparelhagem construída conta com mais dois outros subsistemas, a saber:

a) A célula do fotoreator, que foi desenvolvida para ensaiar amostras com até 1200 cm² de área efetiva, e é dividida em duas partes: a superior (tampa) – responsável pela emissão da radiação UV-A e composta por 4 lâmpadas de 30 W, com radiação UV-A, conectadas a um reator (por sua vez ligado a uma fonte de alimentação que varia entre 0 e 10 volts, para alteração da intensidade luminosa) – e a inferior (base), que é conectada a um luxímetro e um higrômetro para medir a intensidade luminosa e a umidade relativa incidente;

b) Um sistema de análise e aquisição dos dados, por sua vez composto por um analisador de NO_x acoplado à tubulação após a célula do fotoreator, sendo a aquisição dos dados realizada por um microcomputador conectado a este analisador.

Foram realizadas 27 medições (Tabela 5), com combinações diferentes de condições ambientais que podem ocorrer em serviço, para avaliar e caracterizar a interferência

da radiação UV-A, da umidade relativa do ar e da taxa de fluxo na eficiência da argamassa fotocatalítica.

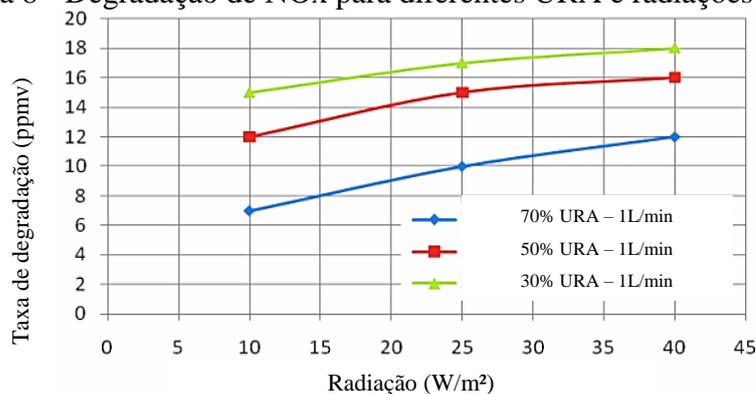
Tabela 5 - Avaliação da degradação dos NO_x para diferentes condições ambientais

Parâmetro alterado		
Taxa de fluxo (L/min)	Umidade Relativa do Ar ($\pm 5\%$)	Radiação UV-A (± 2 W/m ²)
Para 1, 3 e 5	30	10
		25
		40
	50	10
		25
		40
	70	10
		25
		40

Fonte: Melo (2011).

Melo (2011), apresenta, através da Figura 8, o pico máximo de degradação alcançado pela pesquisa, enfatizando uma relação direta e crescente entre a radiação UV-A e a degradação dos NO_x – assim como verificado por Husken *et al.* (2009) – a uma taxa de fluxo gasoso de 1L/min.

Figura 8 - Degradação de NO_x para diferentes URA e radiações UV-A



Fonte: Melo (2011).

Dentre estudos realizados no Brasil pode-se citar também os de Casagrande (2012) e Carvalho *et al.* (2013), referente a argamassas. Em suas pesquisas, os autores afirmam que a fotocatalise com dióxido de titânio em matriz cimentícia se mostrou bastante eficiente na degradação de moléculas de NO_x (óxidos de nitrogênio), se apresentando como uma técnica promissora para a diminuição da poluição ambiental e purificação do ar nas cidades.

Casagrande (2012), em sua pesquisa, utilizou adições de 3, 5, 7 e 10% e testou vários TiO₂ comerciais. Ele caracterizou o dióxido de titânio de vários fornecedores e, a partir dos ensaios realizados, selecionou três amostras titânicas para a incorporação em argamassa, verificando que a que apresentou melhor resultado de degradação de NO_x (chegando a consumir 100% da concentração do poluente) foi a do fornecedor Degussa, da Alemanha.

Já no estudo realizado por Carvalho *et al.* (2013), o gás poluente utilizado não foi o NO_x, mas o SO₂. Nele foi analisada a eficiência da absorção de gás SO₂ da atmosfera, empregando-se uma metodologia baseada na fotocatalise do TiO₂ em argamassas decorativas. O ensaio utilizou corpos de provas de argamassas moldados com diferentes traços e concentrações de dióxido de titânio, e o gás utilizado, estava armazenado sob pressão.

Para isso, o SO₂ foi transferido por uma mangueira aos equipamentos reguladores de concentração e fluxo, onde foi misturado com o ar da atmosfera, para chegar a concentração ideal para o ensaio. A partir disso, o gás foi então transferido deste equipamento por outra mangueira até chegar à câmara de testes contendo o corpo de prova sob radiação UV-A. Este foi um ensaio acelerado, pois o teor de SO₂ analisado não acontece normalmente em condições reais (CARVALHO *et al.*, 2013).

Conforme as autoras, as medições da concentração de gás foram efetuadas em intervalos de um minuto, e a partir do momento em que o gás estabilizou foi colocada a amostra para ensaio dentro da câmara de testes, fazendo-se o mesmo procedimento para cinco amostras com percentuais distintos de dióxido de titânio. Por conseguinte, foram realizadas inúmeras leituras ao longo do intervalo de tempo em que a lâmpada de radiação UV-A permaneceu ligada, assim como, durante o tempo em que esta era desligada, totalizando 50 medições.

Do total de percentuais utilizados pelas autoras tem-se que foram testadas amostras com 5, 10, 20, 50, 70 e 90% de TiO₂ em relação ao total de cimento utilizado.

Com as medições, as autoras mensuraram a quantidade de gás que chegava até o outro lado do tubo, para concluir que houve diminuição da concentração do gás, e afirmarem a ocorrência do processo de fotocatalise. Através da pesquisa eles verificaram ainda que a argamassa mais eficiente foi a que continha a menor concentração TiO₂, sendo esta equivalente a 5%.

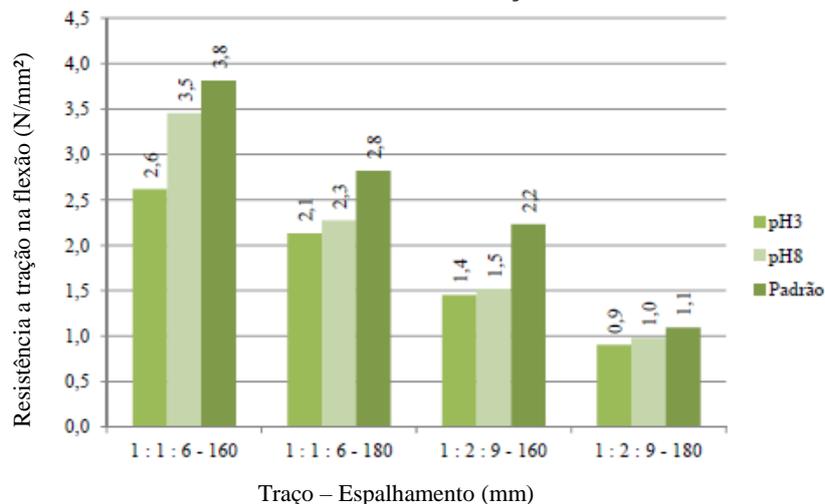
Tem-se ainda o trabalho de Gomes (2012), que consistiu na produção de argamassas de reboco exterior autolimpantes, com capacidades térmica e fotocatalítica, modificadas através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂, com concentração de 10 g/L e pH de 3 e de 8 sobre a sua superfície. O pesquisador estudou os traços 1:1:6 e 1:2:9, com

relações a/c diferentes, para comparar as diferenças físicas e mecânicas, com e sem a aspersão das nanopartículas de TiO_2 .

Para medir as propriedades físicas e mecânicas realizou-se ensaios de flexão, capilaridade e porosidade, e para as propriedades morfológicas, a Microscopia Eletrônica de Varredura e ângulo de contato. A análise fotocatalítica (degradação de composto orgânico) foi realizada pela medição da variação do parâmetro luminosidade das amostras manchadas com um composto orgânico (mostarda alimentar) (GOMES, 2012).

O autor evidenciou que existe uma redução da capacidade de resistência a flexão nos corpos de prova em que foram aspergidas as nanopartículas de TiO_2 , para ambos os traços adotados (Figura 9). Além disso, ele concluiu que a aspersão garante o aprisionamento das nanopartículas na superfície da argamassa, o que resulta em rendimentos de fotodegradação elevados.

Figura 9 - Valores médios da resistência à tração na flexão aos 14 dias de idade



Fonte: Gomes (2012).

Gomes (2012) comprovou também que a Absorção de Água (AA) por imersão das argamassas depende, em especial, da relação água/cimento, que remete ao valor do espalhamento. Neste caso, segundo seu trabalho, quanto maior a relação a/c, maior também a AA (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores de absorção de água por imersão da pesquisa de Gomes (2012)

Traço / Espalhamento	Tipo	Ai (%)
	Padrão	24,19
1 : 1 : 6 / 180	pH3	24,95
	pH8	24,99
1 : 1 : 6 / 160	Padrão	20,00
	pH3	20,75
	pH8	20,23
1 : 2 : 9 / 180	Padrão	26,01
	pH3	26,78
	pH8	26,15
1 : 2 : 9 / 160	Padrão	21,64
	pH3	22,08
	pH8	21,63

Fonte: Gomes (2012).

No que tange à análise da influência do TiO_2 nesta propriedade, verifica-se que a adição não chegou a influenciar significativamente no aumento da absorção de água no estudo realizado por Gomes (2012), mesmo este apresentando ligeiro aumento (particularmente no caso as amostras com solução aquosa pH3).

Contudo, de forma geral, o trabalho de Gomes (2012) revela que a inclusão das nanopartículas de TiO_2 de forma aspergida não produz variações significativas nas propriedades físicas e mecânicas das argamassas, assim como a aspersão utilizada garante o aprisionamento das partículas no substrato (verificado mediante análise morfológica), o que resulta em rendimentos de fotodegradação elevados. Quanto aos resultados obtidos com os ensaios térmicos estes foram são inconclusivos, não revelando melhoramento para as argamassas.

Também foi desenvolvido, no Brasil, um trabalho que verificou a possibilidade de obtenção de superfícies autolimpantes a partir da adição de TiO_2 em revestimentos de argamassa branca (utilizando cimento branco): o de Austria (2015). Neste, foram confeccionadas argamassas de traço 1:2 e 1:3, com adições de 0%, 5% e 10% de TiO_2 em relação à massa de cimento, com consistência fixa. As amostras foram aspergidas com diferentes agentes manchantes, a saber: azul de metileno, particulado de poluição, produto de corrosão e pichação. Após a aspersão, as amostras foram expostas às condições ambientais da cidade de Porto Alegre por 84 dias, sendo realizadas leituras com espectrofotômetro portátil para avaliar o efeito autolimpante.

Os resultados encontrados pela pesquisadora (Tabela 7) mostraram que argamassas com adição de TiO_2 necessitaram de maior quantidade de água, assim como apresentaram maior densidade no estado fresco.

Tabela 7 - Resultados gerais alcançados por Austria (2015)

Propriedades	Argamassa					
	0%	1:2 5%	10%	0%	1:3 5%	10%
<i>Estado fresco</i>						
Relação a/c	0,41	0,43	0,45	0,57	0,59	0,60
Índice de consistência médio (mm)	260	270	265	260	260	265
Densidade de massa (kg/m ³)	2175,00	2191,61	2216,45	2119,68	2123,51	2138,12
<i>Estado endurecido</i>						
Densidade de massa aparente (kg/m ³)	2085,67	2101,80	2088,91	2017,63	2068,49	2027,63
Coefficiente de capilaridade (g/dm ² .min ^{1/2})	0,89	1,16	1,64	1,77	2,19	2,15
Resistência à compressão (MPa)	41,71	48,79	51,99	29,80	29,90	29,36
Resistência à tração na flexão (MPa)	4,56	5,48	4,95	4,3	4,48	5,26

Fonte: Adaptado de Austria (2015).

Além disso, a resistência à compressão foi elevada para o traço 1:2 e mantida constante para o traço 1:3. No trabalho, segundo a autora, o efeito autolimpante pode ser percebido mais facilmente na mancha de azul de metileno, porém, a limpeza ocorreu tanto em argamassas com adição de TiO₂, quanto em argamassas sem a adição.

4 FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS FOTOCATALÍTICAS

4.1 Seleção de Materiais

Os materiais a serem utilizados conseguem influenciar de forma substancial nas propriedades do produto final. Sendo assim, a etapa de seleção destes é tratada como de grande relevância para todo o processo produtivo, o qual deve ser realizado buscando-se a integração das etapas, haja vista que a rota de processamento é primordial para a obtenção de uma peça que atinja a qualidade, características e propriedades desejadas.

De acordo com a NBR 13281 (ABNT, 2005), as argamassas são materiais de construção obtidos pela mistura homogênea de um ou mais agregados miúdos, aglomerantes inorgânicos e água, com propriedades de aderência e endurecimento, podendo conter ou não aditivos e ser industrializada ou dosada em obra. No caso específico da argamassa de revestimento externo, esta é indicada, conforme a norma supracitada, para utilização em fachadas, muros e demais elementos das edificações que estejam em contato com o meio externo, sendo caracterizada como camada de regularização (emboço ou camada única).

Os materiais a serem empregados para a fabricação constam nos subtópicos a seguir.

4.1.1 Cimento Portland

A Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2017) define o cimento como “um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação de água”.

O cimento é comercializado no varejo, em sacos de 50 kg, e, em grandes obras, é fornecido a granel. Existe, no mercado, vários tipos deste material (Tabela 8), sendo importante avaliar, para a escolha, o tipo de aplicação a qual se destinará (SALGADO, 2014).

Tabela 8 - Tipos de Cimento Portland disponíveis no mercado

Tipo de Cimento Portland	Sigla	Principais características	NBR
Comum	CP I (sem adição) CP I-S (com adição)	Uso geral, quando não há exposição a sulfatos do solo ou de águas subterrâneas. Possui as mesmas características que o CP I, porém com adição de 5% de material pozolânico.	5732
Composto	CP II-E (com escória)	Apresenta baixo calor de hidratação, e é recomendado para estruturas que exijam desprendimento de calor moderadamente lento ou que possam ser atacadas por sulfatos.	11578
	CP II-Z (com pozolana)	Maior impermeabilidade e mais durável.	
	CP II-F (com fíler)	Para aplicações gerais, e é recomendado para concreto-massa (grandes volumes).	
Alto-Forno	CP III	Possui maior impermeabilidade e durabilidade, apresenta baixo calor de hidratação, alta resistência à expansão e a sulfatos. Vantajoso para obras de concreto-massa.	5735
Pozolânico	CP IV	Indicado para obras sujeitas à ação de água corrente e ambientes agressivos. É mais impermeável, mais durável, apresenta resistência superior ao Cimento Portland Comum, a idades avançadas, e baixo calor de hidratação.	5736
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	Adquire elevada resistência à compressão nos primeiros dias (26 Mpa a um dia de idade), e é recomendado em todas as aplicações que necessitam de resistência inicial elevada e desforma rápida.	5733
Resistente a Sulfatos	RS	Indicado para meios agressivos com sulfatos, estação de tratamento de água e esgoto, redes de esgotos de águas servidas ou industriais e água do mar.	5737
Baixo Calor de Hidratação	BC	Retarda o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras.	13116
Branco	CPB	Pode ser estrutural ou não estrutural. O estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, similar aos demais tipos de cimento. Já o não estrutural não tem indicações de classe e é aplicado, por exemplo, em rejuntamento de azulejos e outras não estruturais.	12989

Fonte: Adaptado de Salgado (2014); ABCP (2017).

4.1.2 Agregado Miúdo

De acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009), agregado miúdo é o termo utilizado para partículas que passam pela peneira de abertura de malha de 4,75 mm, mas que ficam retidas na peneira com abertura de malha de 150 µm, em ensaio realizado de acordo com a NBR NM

248 (ABNT, 2003), com peneiras definidas pela NBR NM ISO 3310-1 (ABNT, 2010). Torna-se, relevante tal análise, no intuito de garantir a fabricação de uma argamassa que apresente bom desempenho, por ser grande a representatividade de agregado na composição.

4.1.3 Aditivos

Para que sejam melhoradas algumas propriedades, dentre elas, trabalhabilidade, impermeabilidade e alteração do início de pega, faz-se uso de aditivos, que são produtos químicos acrescentados à mistura com o intuito de proporcionar algumas características desejadas ao produto a ser produzido (SALGADO, 2014).

Apesar de não ser comercializado como uma adição a argamassas, o dióxido de titânio é uma substância em forma de pó que pode ser acrescentada aos materiais de construção, tendo em vista seu mecanismo fotocatalisador de ação contra os poluentes atmosféricos.

4.1.4 Água

Além do cuidado que se necessita ter em relação à quantidade de água de amassamento a ser adicionada à argamassa, tem-se que atentar para sua procedência, uma vez que, assim como a areia, a água a ser utilizada deve ser limpa. Ou seja, livre de barro, óleo, ou outros contaminantes que possam afetar negativamente as propriedades que se deseja para o produto final.

Caso existam dúvidas relativas à sua procedência, deve-se coletar amostras para ensaios de qualidade, de modo a conferir se esta, de fato, está própria para utilização.

4.3 Caracterização dos Materiais

A fase de caracterização dos materiais a serem utilizados remete ao fato de se conhecer as propriedades de cada um destes e é essencial para o planejamento das etapas de fabricação, em virtude de ser imprescindível a avaliação referente à composição do produto.

Na produção de argamassas fotocatalíticas, três materiais devem ser caracterizados, a saber: agregado miúdo (areia), cimento e o fotocatalisador escolhido (que no caso do presente trabalho é o TiO_2).

4.3.1 Caracterização da areia

a) Composição granulométrica, módulo de finura e dimensão máxima característica

A determinação da composição granulométrica tem como finalidade classificar as partículas por seus tamanhos e medir as frações referentes a cada um destes. Uma vez que qualquer que seja a amostra de agregado miúdo, por definição, trata-se material com dimensão máxima de 4,75 mm, deve-se coletar para o ensaio duas amostras mínimas de 300g cada, para a determinação da composição granulométrica. Sendo assim, para tal distribuição granulométrica, recomenda-se atender aos limites estabelecidos pela NBR 7211 (ABNT, 2009). Segundo esta norma, tem-se que o módulo de finura varia de 2,20 a 2,90 (na zona ótima), de 1,55 a 2,20 (na zona utilizável inferior) e de 2,90 a 3,50 (na zona utilizável superior).

Para o ensaio faz-se necessária a passagem das amostras pelas séries de peneiras de série normal e série intermediária, que, por sua vez deve estar em atendimento às normas NM-ISO 3310-1 (ABNT, 2010a) ou NM-ISO 3310-2 (ABNT, 2010b).

Essa propriedade é determinada conforme descrição do procedimento de ensaio contido na NBR NM-248 (ABNT, 2003), e sua determinação é importante por ser um parâmetro que influencia na compactação e na resistência da areia, e, conseqüentemente, da argamassa. É relevante a ressalva referente a duas outras propriedades que são obtidas através da mesma norma e que também induzem à qualidade e durabilidade do produto final, a saber dimensão máxima característica e módulo de finura da areia.

A primeira, segundo a norma, refere-se a uma grandeza associada à distribuição granulométrica do agregado, correspondente à abertura nominal, em milímetros, da malha da peneira da série normal ou intermediária, na qual ele apresenta uma porcentagem retida acumulada igual ou imediatamente inferior a 5%, em massa. Já a segunda, trata-se da soma das porcentagens retidas acumuladas, em massa, de um agregado, nas peneiras da série normal, dividida por 100.

b) Massa específica e massa unitária

Enquanto a massa específica trata-se da relação entre a massa do agregado e o volume aparente ocupado pelo agregado, excluindo-se os poros permeáveis, e, por isso, é considerada por muitos pesquisadores como a massa real do agregado, já que engloba os vazios existentes, a massa unitária remete à tal relação, porém sem descontar os vazios (ou poros

permeáveis) do material. A primeira é regida pela NBR NM-52 (ABNT, 2009) e a segunda pela NBR NM-45 (ABNT, 2006), e a importância da determinação dessas massas dizem respeito principalmente em relação à propriedade de porosidade (que é a relação entre volume de vazios e o total), uma vez que esta interfere na resistência mecânica e na absorção de água da peça confeccionada.

c) Material pulverulento

Algumas vezes pode acontecer casos em que o agregado contenha impurezas, materiais orgânicos, dentre outras substâncias, denominadas como nocivas, possibilitando que estas, por sua vez, venham a reagir quimicamente com o cimento, e provocar danos à argamassa. Dessa maneira, as quantidades de substâncias nocivas devem atender certos limites.

Através da NBR NM-46 (ABNT, 2003), tem-se como determinar o percentual de materiais pulverulentos, para estabelecer se estes enquadram-se dentro dos princípios normativos que permitem a utilização do agregado. Para a pesquisa só foi realizado procedimento de ensaio referente a determinação de substâncias pulverulentas. Conforme a norma supracitada, o limite máximo de dessas substâncias no agregado, em relação à massa do material, é de 3% para concreto submetido a desgaste superficial e 5% para concreto protegido de desgaste superficial.

4.3.2 Caracterização do cimento

No que tange aos parâmetros a serem obtidos, tem-se tanto os físicos (massa específica e superfície específica), quanto o químico (composição). A análise química de cimento diz respeito às proporções dos óxidos presentes nele, as quais servem para a determinação das proporções dos silicatos e aluminatos, permitindo assim o conhecimento referente à influência destes para analisar o processo de cura e a resistência em todas as idades da argamassa, inclusive em idades mais avançadas.

Como relata Bauer (2000), a densidade absoluta do cimento Portland é considerada como 3,15 g/cm³, podendo variar para valores um pouco inferiores. Segundo o autor, na pasta do cimento, a densidade é um valor variável com o tempo, aumentando à medida que o processo de hidratação vai ocorrendo, dando-se ao fenômeno a designação de retração, por sua vez comum em argamassas e concretos. Para a determinação dessa massa específica utiliza-se a

NBR NM 23 (ABNT, 2001), enquanto que para a determinação da superfície específica pode-se fazer uso do Método de Blaine – que é prescrito pela NBR 16372 (ABNT, 2015).

Já a análise química pode ser obtida por ensaios de Fluorescência de Raios-X (FRX) ou Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), que se tratam de técnicas não destrutivas utilizadas para estabelecer o percentual de cada elemento da amostra, mediante a excitação dos átomos da substância.

Quanto maior a finura do material melhor será a sua resistência, particularmente na primeira idade, assim como a tendência de diminuição da exsudação e outros tipos de segregação, aumento de propriedades importantes como impermeabilidade, trabalhabilidade e a coesão dos concretos (BAUER, 2008). Ao fenômeno de exsudação, o autor discrimina como a “separação espontânea da água de mistura, que naturalmente aflora pelo efeito conjunto da diferença de densidades entre o cimento e a água e o grau de permeabilidade que prevalece na pasta”.

4.3.3 Caracterização do fotocatalisador

Para a determinação da superfície específica pode-se utilizar o Método de Blaine, reconhecido pela NBR 16372 (ABNT, 2015), para a da massa específica utiliza-se a NBR NM 23 (ABNT, 2001), e a análise química pode ser obtida por ensaios de Fluorescência de Raios-X (FRX) ou Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS).

Uma vez que o diâmetro médio do TiO_2 deve ser discriminado, ao tratar de autolimpeza, existe duas formas na técnica de Difração de Raios-X para se calcular o tamanho médio das partículas. Uma é utilizando a equação de Sherrer (que não leva em consideração a microdeformação residual da amostra) e a outra é pelo o modelo de Williamson-Hall (que já considera, determinando isto com maior precisão, porém só serve para amostra cuja distribuição dos grãos se dá de maneira uniforme, isto é, quando não há muita variação relativa ao tamanho destes).

4.4 Formulação da massa e confecção dos corpos de prova

Esta etapa diz respeito ao estudo sobre o percentual dos materiais constituintes e a moldagem dos corpos de prova. Uma argamassa de cimento Portland é o resultado de uma mistura de cimento, agregado miúdo, água e, eventualmente, aditivos, de modo que cada um destes componentes esteja em proporção adequada às suas finalidades, sendo que tal

representação se dá por meio da proporção em massa, na seguinte ordem: cimento, agregado miúdo (areia) e água.

Esta proporção é denominada traço, e é reconhecida pela NBR 12655 (ABNT, 2015) como o quantitativo, em massa ou volume, dos constituintes da mistura. Ela permite o estabelecimento das propriedades da argamassa seja no estado fresco (recém misturada) como no endurecido (após cura), de forma que se produza um material que garanta as exigências de projeto, proporcionando trabalhabilidade e durabilidade adequadas, bem como resistência aos esforços mecânicos.

4.5 Caracterização dos corpos de prova

As argamassas destinadas ao revestimento de fachadas devem possuir alguns requisitos mínimos de desempenho, de modo a garantir o tempo de vida útil da edificação projetada.

4.5.1 Estado fresco

Devido a isso, fatores tais como consistência e trabalhabilidade, densidade da massa e teor de ar incorporado devem ser levados em consideração, e, portanto, é imprescindível a avaliação do estado fresco da argamassa produzida.

O principal entre estes é a realização do ensaio que determina o índice de consistência, que é descrito pela NBR 13276 (ABNT, 2005), e serve para confirmar a relação a/c. O procedimento consiste em colocar a argamassa no estado fresco em um molde de formato de tronco de cone, no centro de um disco, em duas camadas, compactando cada uma delas com 15 golpes, com uma haste, e fazendo o arrasamento ao final com uma espátula, para retirar o excesso de argamassa. Para finalizar realiza-se a retirada do cone e efetua-se 30 golpes com a mesa de consistência em 1 minuto.

Também é importante considerar o teor de ar incorporado a mistura, o qual é regido pela NBR 13278 (ABNT, 2005).

4.5.2 Estado endurecido

No estado endurecido faz-se necessária a caracterização física, mecânica, química e morfológica do produto, envolvendo assim, a determinação de propriedades tais como densidade de massa aparente, resistência à compressão axial, resistência à tração na flexão, absorção de água por capilaridade e por imersão, e Microscopia Eletrônica de Varredura. Tudo

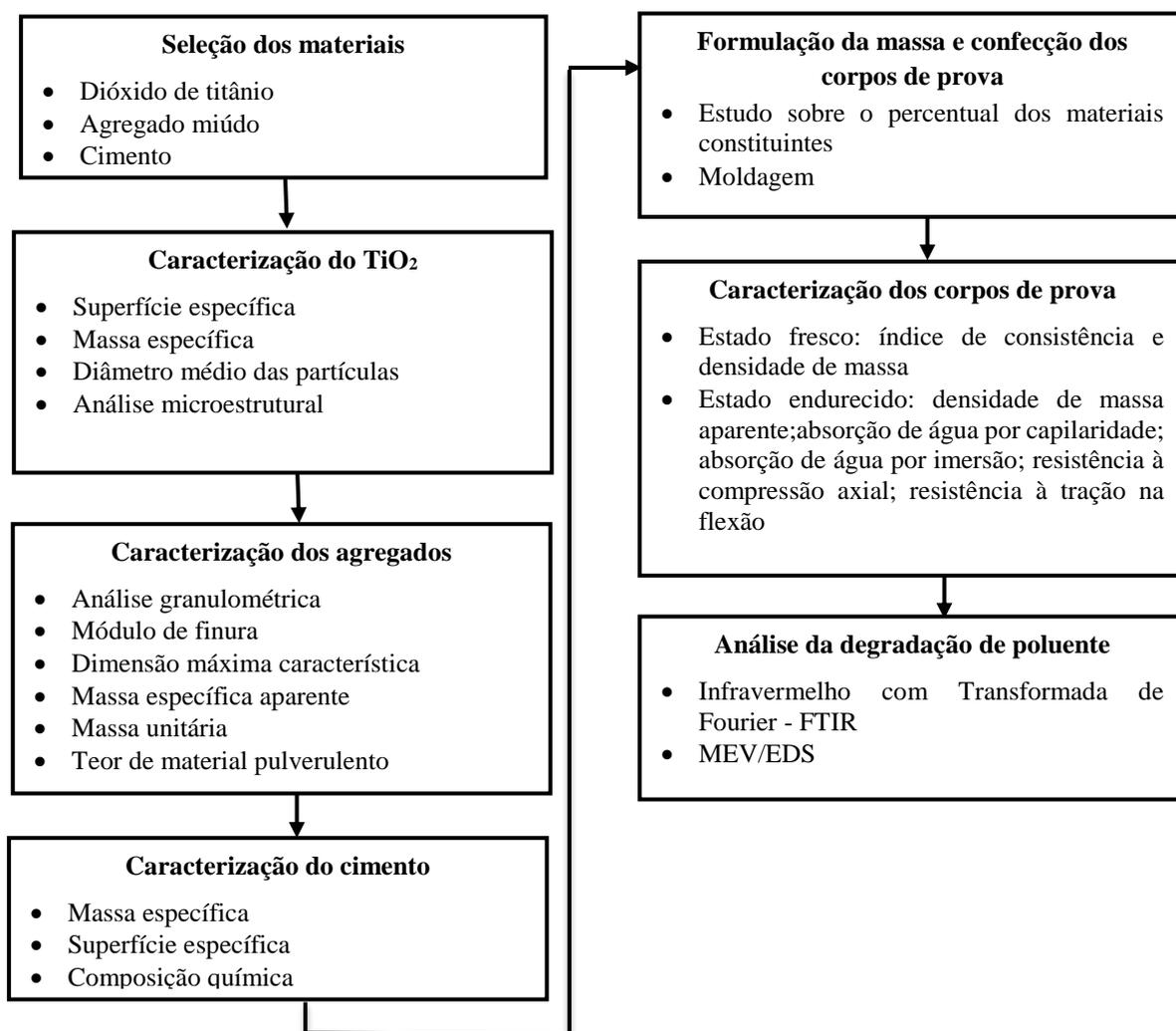
isso permite, nessa ordem, analisar a capacidade para absorver deformações e resistir à esforços, a permeabilidade e porosidade, e a microestrutura (que são aspectos que comprometem a integridade da peça).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem como intuito a observação morfológica superficial de materiais, sejam estes inorgânicos ou orgânicos, a uma escala submicrométrica ou manométrica. É usual a apresentação do MEV combinada com uma outra técnica, a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho se propõe a avaliar o efeito fotocatalítico do TiO₂ em argamassas, com o intuito de promover a degradação de poluentes sob condições de envelhecimento acelerado. Para isso são apresentadas, na Figura 10, as etapas metodológicas empregadas para a formulação das argamassas fotocatalíticas, tendo em vista atingir os objetivos propostos.

Figura 10 - Fluxograma geral da metodologia empregada



Fonte: Autora.

5.1 Escolha dos Materiais Utilizados

Para a produção das argamassas fez-se uso do Cimento Portland CP II Z-32 RS da Cimento Apodi e a areia lavada de rio foi fornecida pela empresa Percol Engenharia. A água

utilizada para a confecção da argamassa foi proveniente da rede pública de abastecimento de Mossoró-RN, fornecida pela Companhia de Água e Esgoto do Rio Grande do Norte (CAERN).

Quanto à aquisição do TiO_2 utilizado para a pesquisa – cuja pureza corresponde a 99,50% – deu-se através da empresa COREMAL S/A, estando as informações do produto, trazido do estado de São Paulo. A forma cristalina escolhida foi a anátase, também conhecida como anatasio, em virtude de ser a com maior poder fotocatalítico, conforme está relatado no estudo bibliográfico realizado.

5.3 Caracterização do Dióxido de Titânio

As medidas de Difração de Raios-X foram realizadas em um dos difratômetros disponíveis no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (UFC), sendo os difratogramas analisados mediante software *X'Pert HighScore Plus* e catálogo do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

A caracterização foi realizada na faixa de intervalo de 20° a 90° , em 2θ , com tamanho de passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 1s, com as amostras na forma de pó. No que tange ao refinamento das amostras, este foi realizado através do software GSAS, pelo método de Rietveld, sendo as leituras com radiação K- α do cobalto no intervalo 2θ /segundo de 20° à 90° . Para determinação do tamanho médio das partículas pela Difração de Raios-X, utilizou-se o método de Scherrer, uma vez que as amostras analisadas eram heterogêneas.

E para a determinação da superfície específica do material foi utilizada o método de Blaine, regido pela NBR 13276 (ABNT, 2005), e da massa específica a NBR NM 23 (ABNT, 2001).

Por fim, para a obtenção da microestrutura do material, foram realizadas medidas de MEV/EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (UFC), para a investigação da composição química e análise microestrutural da titânia. Para isso, utilizou-se um MEV HITACHI TM 3000 com EDS *swift* ED 3000 acoplado, com uma ampliação de x30 (30 vezes) do microscópio e tensão de aceleração de 15 kV.

5.4 Caracterização do Agregado Miúdo

A caracterização física do agregado miúdo foi realizada no Laboratório de Construção Civil do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), em Mossoró-RN, mediante os ensaios apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização física da areia utilizada

Parâmetro a ser obtido	Método utilizado
Composição granulométrica	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
Módulo de finura	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
Dimensão máxima característica	NBR NM 248 (ABNT, 2003)
Massa específica aparente	NBR NM 52 (ABNT, 2009)
Massa unitária	NBR NM 45 (ABNT, 2006)
Teor de material pulverulento	NBR NM 46 (ABNT, 2003)

Fonte: Autora.

5.5 Caracterização do Cimento

No que tange aos dados de caracterização do cimento a ser utilizado na mistura, foram realizados ensaios cujos métodos de análise física e química seguem listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do cimento utilizado

Parâmetro a ser obtido	Método utilizado
Massa específica	NBR NM 23 (ABNT, 2001)
Superfície específica	NBR 16372 (ABNT, 2015)
Composição química	MEV/EDS

Fonte: Autora.

5.6 Formulação da massa e confecção dos corpos de prova

Nesta etapa realizou-se o estudo sobre a proporção da composição em massa de todas as substâncias a serem incorporadas à mistura para obtenção da argamassa, na qual foi formulada uma amostra padrão (que não será composta pelo dióxido de titânio), assim como mais quatro amostras, com teores de proporção variáveis de dióxido de titânio.

Sobre o teor inicial de TiO_2 a ser utilizado, uma vez que a literatura utiliza uma adição de TiO_2 em materiais cimentícios na faixa de 1 a 10%, foram escolhidos os valores de 0%, 2.5%, 5%, 7.5% e 10% para análise, identificando as argamassas de acordo com o teor em: CP0, CP2.5, CP5, CP7.5 e CP10. Em relação à proporção de cimento e areia, se fará uso do traço 1:3 (cimento: areia seca), em massa, comumente encontrado para argamassa de revestimento na literatura. Terminada a formulação, realizou-se a produção dos corpos de prova mediante a moldagem destes.

A produção das argamassas foi realizada em argamassadeira da marca Pavitest, com pá em aço inoxidável, sistema de engate rápido e capacidade para 5 litros, disponível no

Laboratório de Construção Civil do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), no Campus de Mossoró. Para homogeneização introduziu-se os componentes da mistura na seguinte ordem: areia, finos (mistura de cimento com TiO_2). Realizou-se uma homogeneização com colher de pedreiro pequena. Em seguida, era inserida a água de amassamento, para posterior mistura manual novamente, e, por fim realizar a argamassada.

O processo de argamassada deu-se da seguinte maneira: deixava-se a argamassadeira trabalhando durante 30 s, realizava-se outra mistura manual com colher de pedreiro, dava-se um intervalo de mais 30 s (cobrindo com pano umedecido para que não houvesse perda de umidade), e, deixava-se a argamassadeira trabalhar mais 30 s.

Apesar de Melo (2011) ter afirmado que a distribuição do TiO_2 é melhor quando ele é colocado em suspensão com a água de amassamento, para evitar a formação de aglomerados, notou-se uma substancial elevação na quantidade de água de amassamento para atingir o espalhamento recomendado por norma, optando por misturá-lo ao cimento, e inserir a mistura após a colocação do agregado miúdo.

O consumo de materiais para a moldagem dos corpos de prova prismáticos e a relação água/cimento obtida, mediante obtenção da consistência recomendada por norma estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Consumo de materiais utilizados para a moldagem

Determinação	Consumo (g)				Relação a/c
	Cimento	Areia	TiO_2	Água	
CP0	750	2250	0	485	0,65
CP2,5	750	2250	18,75	500	0,67
CP5	750	2250	37,5	500	0,67
CP7,5	750	2250	56,25	500	0,67
CP10	750	2250	75,00	515	0,69

Fonte: Autora.

5.7 Análise das propriedades das argamassas

5.7.1 Estado fresco

Anteriormente à moldagem, realizou-se o estudo da consistência das argamassas com o intuito de determinar a quantidade de água necessária nas misturas para manter o índice de consistência em consonância com a NBR 13276 (ABNT, 2005), que recomenda um

espalhamento de $260 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$. Para isso, foram realizadas três medições em cada argamassa confeccionada, com o intuito de se obter a média desses valores. No estado fresco, além do estudo da consistência, realizou-se a determinação da densidade de massa, que foi obtida através dos procedimentos descritos na NBR 13276 (ABNT, 2005).

Uma vez estando no intervalo de consistência descrito normativamente, os corpos de prova eram moldados, conforme os procedimentos da NBR 13279 (ABNT, 2005), utilizando a mesa de adensamento.

5.7.2 Estado endurecido

Já para o estado endurecido, realizou-se os ensaios listados na Tabela 12. Todos os ensaios citados são importantes para saber se, realmente, os corpos de prova produzidos possuem requisitos mínimos de utilização perante normalização existente, assim como análise do comportamento das argamassas.

Tabela 12 - Métodos de ensaio de caracterização das argamassas no estado endurecido

Propriedade	Norma para ensaio de determinação	Idade das argamassas	Quantidade	Formato e dimensões dos corpos de prova
Densidade de massa aparente	NBR 13280 (ABNT, 2005)	28 dias	3	
Absorção de água por capilaridade	NBR 15259 (ABNT, 2005)	28 dias	3	
Absorção de água por imersão	NBR 9778 (ABNT, 2005)	28 dias	3	Prismático (4cm x 4cm x 16cm)
Resistência à compressão axial e à tração na flexão	NBR 13279 (ABNT, 2005)	7 e 28 dias	3*	

* Os corpos-de-prova utilizados para o ensaio de resistência à tração na flexão tiveram as suas metades reutilizadas posteriormente para o ensaio de compressão axial (que utilizou o dobro de corpos de prova).

Fonte: Autora.

A densidade de massa no estado endurecido é importante para a explicação do desempenho do revestimento quanto às propriedades mecânicas, sendo influenciada pelo empacotamento das partículas dos agregados miúdos assim como do conjunto agregado-aglomerantes (SILVA, 2006). Enquanto a densidade de massa aparente e a absorção de água servirão para análise da compacidade e a porosidade, e as propriedades de resistência (à compressão e à tração na flexão) referem-se ao desempenho quando as argamassas estiverem sujeitas às tensões. Todas estas refletem na avaliação sobre requisitos que garantam a durabilidade do revestimento que se quer empregar.

5.8 Avaliação fotocatalítica

As peças confeccionadas foram submetidas à exposição ao agente poluente SO₂. Em seguida, realizou-se a exposição à radiação UV, logo após umedecer as peças. Como forma de avaliação fotocatalítica optou-se pelas técnicas de infravermelho e MEV/EDS, para a verificação qualitativa relativa à degradação, de forma a saber se houve realmente a contaminação do SO₂, bem como se este foi parcialmente removido. Para tanto, foram realizadas três análises para as peças: uma anterior à exposição ao gás, outra após as argamassas serem submetidas à poluição promovida pelo contato entre o gás poluente e estas, e a última, das peças após exposição à radiação.

A câmara utilizada para poluir as peças foi um aparelho para testes industriais de corrosão modelo UK-01, localizado no Laboratório de Pesquisa em Corrosão, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC. As peças foram deixadas em um ciclo de 24 horas na máquina, sendo as primeiras 8 horas com emissão de gás e as outras 16 horas dentro da câmara aberta.

Quanto à radiação, foram utilizados dois LED's (Tabela 13), com comprimentos de ondas que cobriam a faixa de UV-A, a saber: UV (380-420 nm) e azul (426-493 nm), de modo a garantir que o comprimento de onda final, 420 nm, fosse alcançado.

Tabela 13 - Faixas de comprimentos de onda dos LED's

LED	Comprimento de onda (nm)
UV	380 – 420
Azul	420 – 493
Verde	484 – 581
Amarelo	563 – 616
Vermelho	594 – 659

Fonte: Carvalho *et al.* (2017); Silva Filho (2016); Santos; Menezes Júnior (2015); Moura *et al.* (2011).

A espectroscopia na região do infravermelho é de grande importância para a análise qualitativa. Na análise, a literatura geralmente apresenta tabelas de correlação entre as absorções de estiramento e deformação, em número de onda (4000 - 400 cm⁻¹) e/ou comprimento de onda (2,5 - 25 µm) (LOPES; FASCIO, 2004). A técnica estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação, e é por essa passagem da radiação de infravermelho através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma

determinada energia que se obtém a energia de cada pico em um espectro de absorção corresponde ao módulo vibracional das ligações químicas da amostra (SASKA JÚNIOR, 2017).

Os espectros de infravermelho gerados foram realizados em pastilha KBr em equipamento Shimadzu IRTracer-100, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e foram feitos para as três condições citadas no parágrafo anterior, em cada tipo de argamassa. Os espectros foram obtidos com o intuito de comprovar a contaminação da amostra, através do comportamento das principais bandas dos elementos presentes na composição do material.

Já para a obtenção das micrografias do material, foram realizadas medidas de MEV/EDS no Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará (UFC), para a investigação da composição química e análise morfológica das argamassas anteriormente à exposição. Para as condições após exposição ao SO_2 e à radiação somente as amostras de argamassa sem incorporação de TiO_2 e a que apresentou visualmente menor contaminação ao poluente foram obtidas para inserção nos resultados, haja vista que o intuito do trabalho é a análise qualitativa quanto à degradação.

Para isso, utilizou-se um MEV HITACHI TM 3000 com EDS *swift* ED 3000 acoplado, com uma ampliação de x30 (30 vezes) do microscópio e tensão de aceleração de 15 kV, sendo gerado mapa de cores para que ficasse visível se houvesse diminuição da quantidade de enxofre no material, como forma de evidenciar a contaminação e descontaminação da amostra pelo poluente. É importante também ressaltar que a análise quantitativa não foi possível em virtude da indisponibilidade de equipamento para esta finalidade na instituição.

Como forma de evidenciar a liberação do SO_2 , semelhantemente ao estudo de Silva Filho (2016), foram realizadas análises de infravermelho ao longo do período de 100 minutos, em que a peça ficou submetida à radiação, que, por sua vez, englobava a faixa UV-A, sendo utilizadas pastilhas de KBr. O equipamento utilizado foi da marca ABB, modelo FTLA 2000, localizado no Grupo de Bioinorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização da areia

As propriedades obtidas para o agregado miúdo estão apresentadas na Tabela 14, as quais encontram-se dentro dos limites estipulados pelas referidas normas ressaltadas na metodologia do presente trabalho, assim como sua distribuição granulométrica ficou na zona ótima (Figura 11), conforme especificação contida na NBR 7211 (ABNT, 2009).

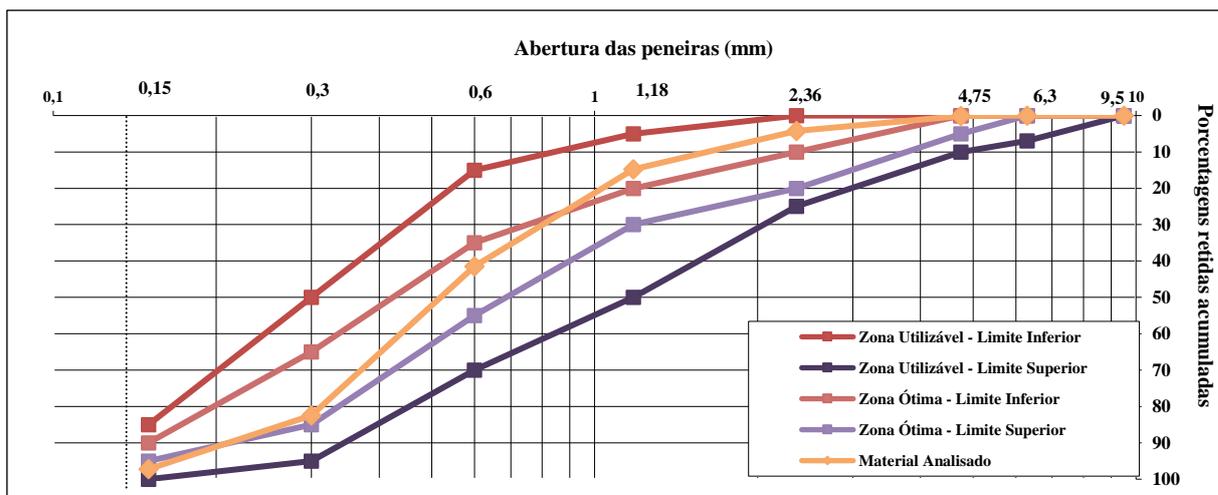
Tabela 14 - Caracterização física da areia

Parâmetro	Resultado						
	Abertura da peneira conforme a ABNT (mm)	Porcentagem retida (%)		Limites Inferiores		Limites Superiores	
		Individual	Acumulada	Zona Utilizável	Zona Ótima	Zona Utilizável	Zona Ótima
Composição granulométrica	4,8	0,1	0,1	0	10	20	25
	2,4	4,1	4,3	5	20	30	50
	1,2	10,5	14,8	15	35	55	70
	0,6	26,7	41,5	50	65	85	95
	0,3	41,0	82,5	85	90	95	100
	0,15	14,7	97,2	0	10	20	25
Dimensão máxima característica	2,4						
Módulo de finura	2,4 (areia média)						
Massa específica	2,61 g/cm ³						
Massa unitária	1400 kg/m ³						
Teor de material pulverulento	3%						

Fonte: Autora.

Como é possível observar, o módulo de finura da areia utilizada encontra-se dentro da zona ótima (de 2,20 a 2,90), conforme recomendação normativa, assim como o teor de material pulverulento também se encontra dentro da margem percentual de utilização, de acordo com a NBR NM 46 (ABNT, 2003).

Figura 11 - Curva granulométrica da areia



Fonte: Autora.

6.2 Caracterização do cimento

O resultado da caracterização do cimento quanto às características físicas segue apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização física do cimento

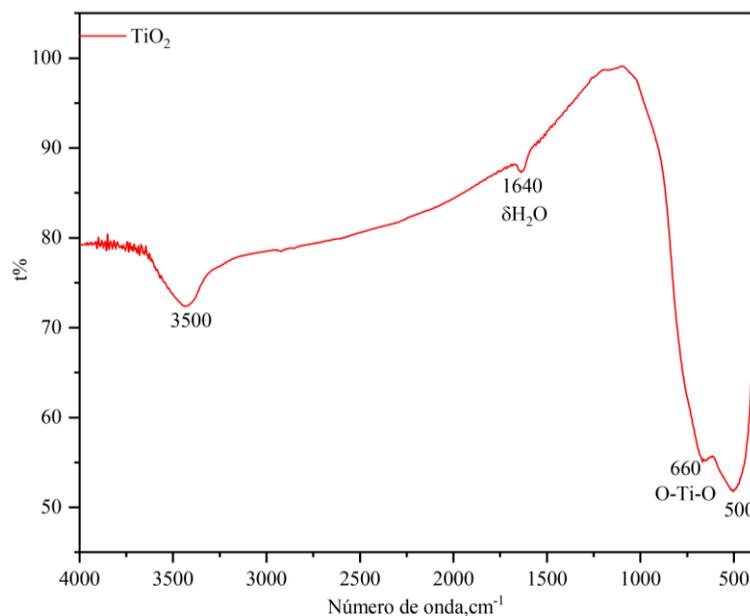
Propriedades físicas	Resultado obtido
Porosidade	0,50
Superfície específica (m ² /g)	0,44
Massa específica (g/cm ³)	2,96

Fonte: Autora.

De acordo com a NBR 11578 (ABNT, 1997), que prevê para a aceitação do cimento uma área específica mínima de 260 m²/kg (ou 0,26 m²/g), o cimento utilizado atingiu aos parâmetros previstos.

6.3 Caracterização do TiO₂

A Figura 12 representa a composição mineralógica da amostra, na qual os picos representam a forma cristalográfica do anatásio.

Figura 12 - Análise do TiO₂ obtida através de DRX sem moagem

Fonte: Autora.

Quanto ao tamanho de partículas calculado pelo Método de Scherrer, obteve-se um diâmetro médio equivalente a $60,64 \pm 3,71$ nm. Na literatura observa-se que o diâmetro médio das partículas de TiO₂ varia nas pesquisas encontradas sobre a substância. O trabalho de Austria (2015) utiliza um tamanho equivalente a 210 nm, o realizado por Casagrande (2012) chega até 923,9 nm, e trabalhos internacionais, como os de Guilén *et al.* (2017), Sikora *et al.* (2017) e Chen, Kou e Poon (2011) e Franzoni *et al.* (2014), utilizaram um tamanho equivalente a 532 nm, 21 nm, de 20 a 50 nm, e de 40 a 50 nm, respectivamente.

A substância também foi caracterizada através da técnica de EDS, no qual verificou-se que não havia contaminação alguma no dióxido de titânio utilizado (Tabela 16). Na micrografia (Figura 16) é mostrada a existência de aglomerados de partículas, não apresentando, assim, forma definida, o que é característico do material.

Tabela 16 - Composição química do dióxido de titânio

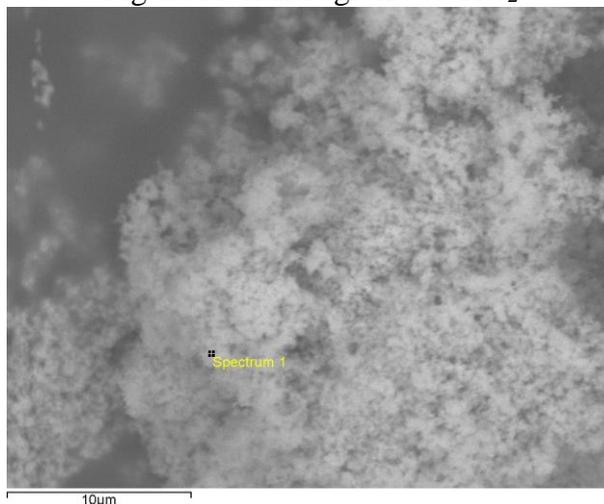
Elemento	Composição Atômica (%)	Fórmula	Composição (%)
Titânio	33.333	TiO ₂	100
Oxigênio	66.667	-	-

Fonte: Autora.

Quanto menor a superfície específica maior a tendência as partículas têm a aglomerar-se (Figura 13), e isso foi observado também no momento da mistura dos pós de TiO₂ ao cimento e areia (preparação das argamassas). Quanto a isso, Soares (2009) afirma que ao se

trabalhar com pós cujas partículas são extremamente pequenas, e, com isso, possuem alta tendência à aglomeração, uma boa alternativa seria a utilização de ultrassom, para a agitação, ou dispersantes.

Figura 13 - Micrografia de TiO₂



Fonte: Autora.

Foram determinados também os parâmetros físicos relativos à superfície específica, porosidade e massa específica do material, cujos resultados constam na Tabela 17. Como esperado, a superfície específica do TiO₂ é bem maior que a do cimento, uma vez que se trata de um nanomaterial.

Tabela 17 - Caracterização física do TiO₂

Propriedades físicas	Resultado obtido
Porosidade	0,75
Superfície específica (m ² /g)	2,49
Massa específica (g/cm ³)	3,80

Fonte: Autora.

6.5 Caracterização das argamassas

6.5.1 Estado fresco

A Tabela 18 apresenta o índice de consistência das cinco determinações dos corpos de prova moldados.

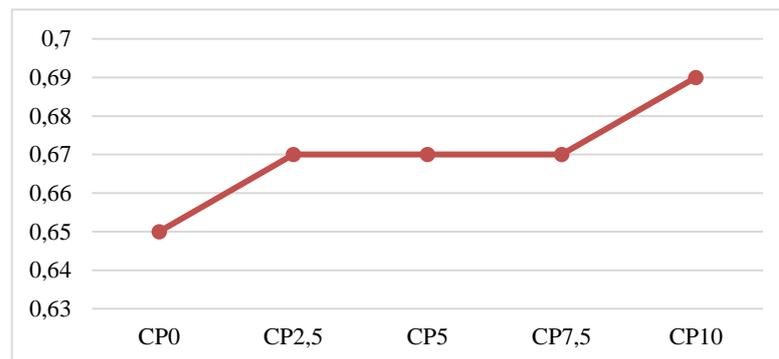
Tabela 18 - Consistência das diferentes determinações de argamassas

Determinação	Índice de consistência (mm)
CP0	262
CP2,5	265
CP5	263
CP7,5	260
CP10	260

Fonte: Autora.

É possível perceber que os menores valores de espalhamento foram das amostras com 7,5% e 10% de adição de TiO_2 . A Figura 14 apresenta que a partir da incorporação do 7,5% de TiO_2 , há um acréscimo na relação a/c, que se manteve constante para as demais amostras com adição. Todavia, não é possível afirmar que para uma mesma consistência, quanto maior o teor de adição de TiO_2 , maior a demanda de água da mistura, e, conseqüentemente, maior relação a/c, diferentemente do que Austria (2015) encontrou em seu trabalho.

Figura 14 - Relação a/c das argamassas



Fonte: Autora.

Conforme Austria (2015), argamassas com maior teor de dióxido de titânio tendem a necessitar de uma maior quantidade de água, todavia, ao analisar os resultados obtidos com o presente estudo, tem-se que este acréscimo não se dá de forma gradativa ao se avaliar os teores da pesquisa, uma vez que as argamassas com adição de 2,5%, 5% e 7,5% apresentaram uma mesma relação a/c. Caso o trabalho abordasse somente as incorporações realizadas pela autora (5% e 10%), os dados corroborariam.

Quanto aos valores de consistência encontrados na presente pesquisa, estes são menores que os apresentados por Austria (2015) e maiores que os alcançados por Casagrande (2012), onde ambos se basearam na mesma norma, a NBR 13276 (ABNT, 2005), que recomenda um espalhamento de $260 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$. Todavia, é importante ressaltar que os valores

obtidos por Casagrande (2012) estão distantes do recomendado pela norma, enquanto que Austria (2015) utilizou, em seu trabalho, um desvio padrão de 10 mm, ao invés de 5 mm (como estipula a norma).

Quanto aos valores de densidade de massa (Tabela 19), estes aumentaram ao se acrescentar TiO_2 à mistura.

Tabela 19 - Resultados para densidade de massa no estado fresco

Discriminação	Densidade de massa (kg/m^3)
CP0	1829,98
CP2,5	1831,24
CP5	1896,96
CP7,5	1896,80
CP10	1895,08

Fonte: Autora.

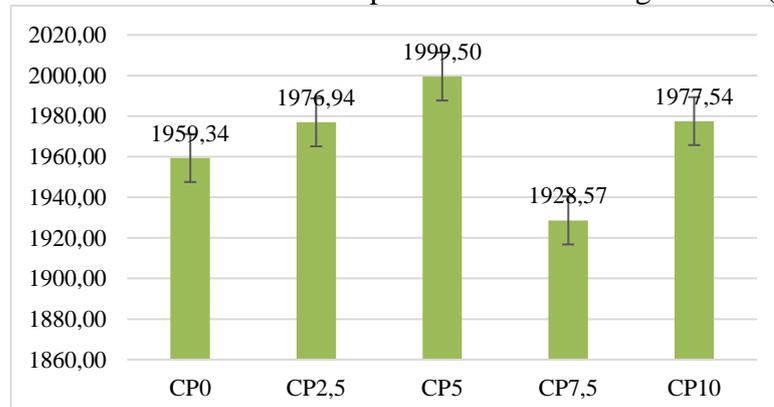
Os valores encontrados mostram que todas as argamassas podem ser utilizadas para revestimento decorativo em monocamada, uma vez que apresentam densidade de massa no estado fresco entre 1800 e 2200 kg/m^3 , conforme prevê a NBR 13281 (ABNT, 2005).

6.5.2 Estado endurecido

a) Densidade de massa aparente

Todos os valores alcançados na presente pesquisa foram inferiores aos atingidos por Austria (2015), que utilizou tanto traço 1:3 quanto 1:2. É possível observar também que a incorporação do TiO_2 à matriz cimentícia tende a aumentar a densidade de massa aparente, sendo a argamassa com incorporação de 7,5% a única que diminui os valores para esta propriedade, como apresenta a Figura 15.

Figura 15 - Densidade de massa aparente média das argamassas (kg/m^3)



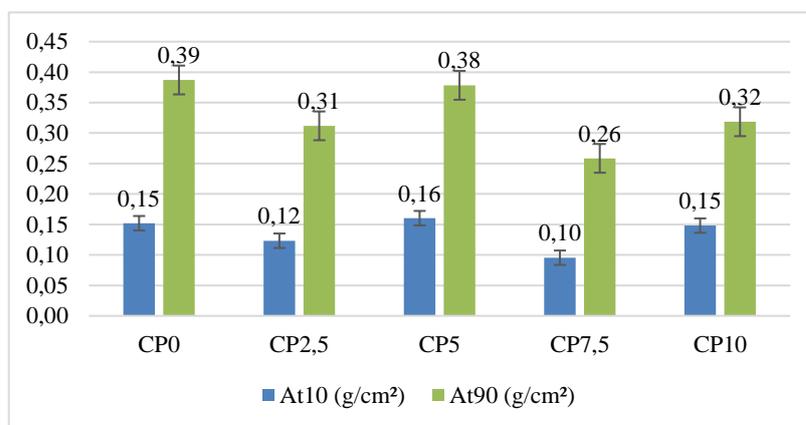
Fonte: Autora.

Nenhuma das argamassas estudadas atendeu ao padrão adotado para revestimento externo de paredes e tetos (que requer um valor médio entre 1000 e 1400 kg/m³), mas todas as argamassas atenderam ao valor (ou faixa de valor) que se impõe para argamassa para fins decorativos, tanto em fina camada quanto em monocamada, conforme a NBR 13281 (ABNT, 2005).

b) Absorção de água por capilaridade

Levando-se em consideração o disposto na NBR 13281 (ABNT, 2005), todas as argamassas podem ser utilizadas para uso geral, porém apenas as CP2,5, CP7,5 e CP10 podem ser utilizadas como revestimento externo. É possível observar também que, diferentemente do que relata Austria (2015), que afirma que a absorção de água por capilaridade aumenta com uma maior incorporação de TiO₂, constatou-se que, na realidade, todas as argamassas do presente estudo tiveram seus valores reduzidos (Figura 16).

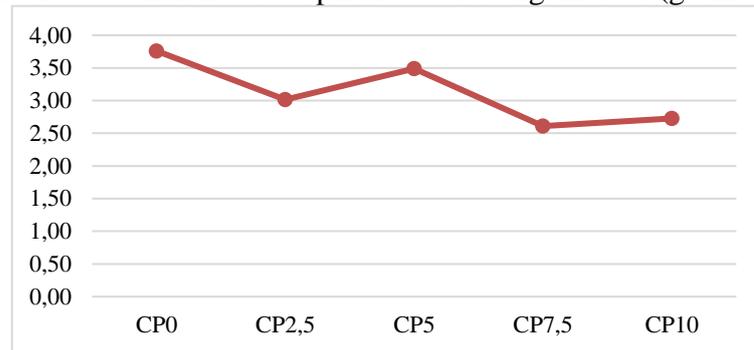
Figura 16 - Absorção de água por capilaridade (10 min e 90 min)



Fonte: Autora.

Com isso, uma vez que a absorção em ambos os tempos diminuíram, conseqüentemente, o coeficiente de capilaridade também reduziu (Figura 17). Como pode-se observar, novamente a argamassa com teor de 7,5% foi a que apresentou o valor mais satisfatório em comparação com as demais produzidas com adição e a de referência.

Figura 17 - Coeficiente de capilaridade das argamassas ($\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{min}^{1/2}$)



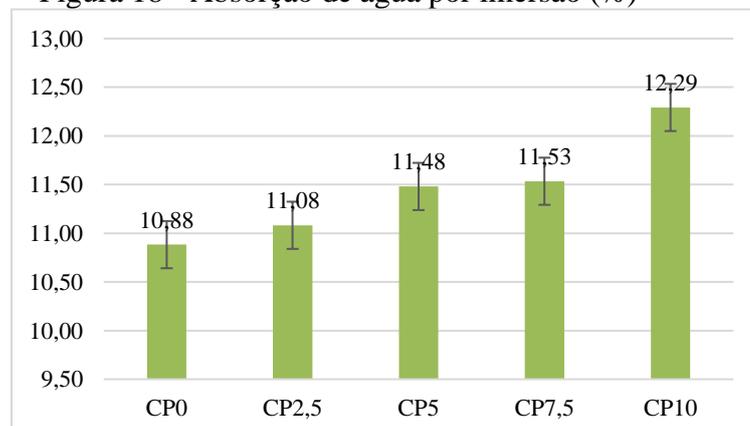
Fonte: Autora.

Os valores encontrados para as argamassas com 7,5% e 10% de incorporação aproximam-se dos alcançados por Austria (2015) para o mesmo traço, porém mostram-se ainda um pouco superiores. Nota-se também que há diferença entre os teores das argamassas de referência, quando comparados os trabalhos. Acredita-se que isso deu-se em virtude do teor de material pulverulento que foi apresentado no presente trabalho ter sido, que mesmo estando dentro das exigências normativas, provavelmente deva ser superior ao da autora supracitada, apesar desta não ter realizado o ensaio, o que possibilitaria a comparação.

c) Absorção de água por imersão

Quanto à propriedade de absorção por imersão, todas as argamassas com TiO_2 apresentaram um pequeno acréscimo em relação ao valor inicial, sendo este crescente à medida que se aumentava a quantidade da adição (Figura 18). Esse acréscimo foi semelhante ao que ocorreu com a propriedade de absorção por capilaridade na pesquisa desenvolvida por Austria (2015).

Figura 18 - Absorção de água por imersão (%)



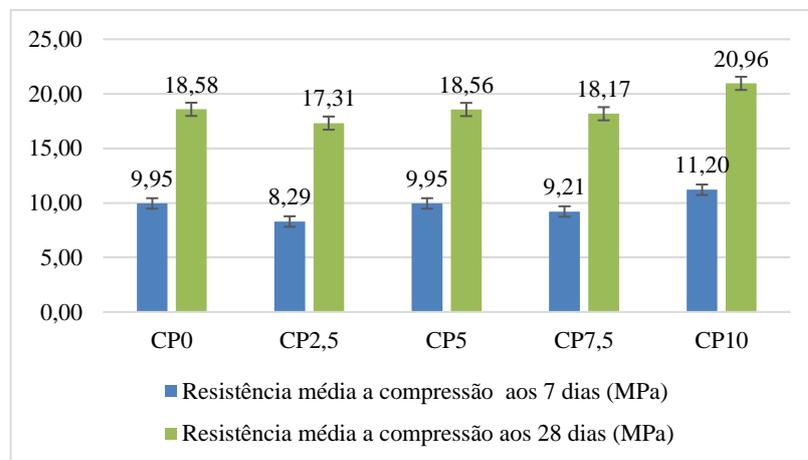
Fonte: Autora.

Como é possível verificar, a argamassa com adição de 10% de dióxido de titânio corresponde a que mais absorveu água. Além disso, o aumento do teor de TiO_2 acarretou em um aumento da absorção de água. Não obstante, todos os valores obtidos são muito inferiores aos de Gomes (2012), que alcançou mais do que o dobro de absorção de água das argamassas do presente trabalho.

d) Resistência à compressão axial

A determinação da resistência a compressão mostra o quanto as argamassas podem resistir a esse tipo de esforço. Na Figura 19 tem-se os valores alcançados para os corpos de prova aos 7 e 28 dias de cura. É possível observar que a adição de TiO_2 aumenta o valor dessa propriedade para um percentual de adição equivalente a 10%, já em relação aos demais percentuais, ocorre uma pequena diminuição, mas não substancial, principalmente levando-se em consideração as melhorias proporcionadas pela incorporação em relação aos seus efeitos fotocatalíticos.

Figura 19 - Resistência média a compressão das argamassas



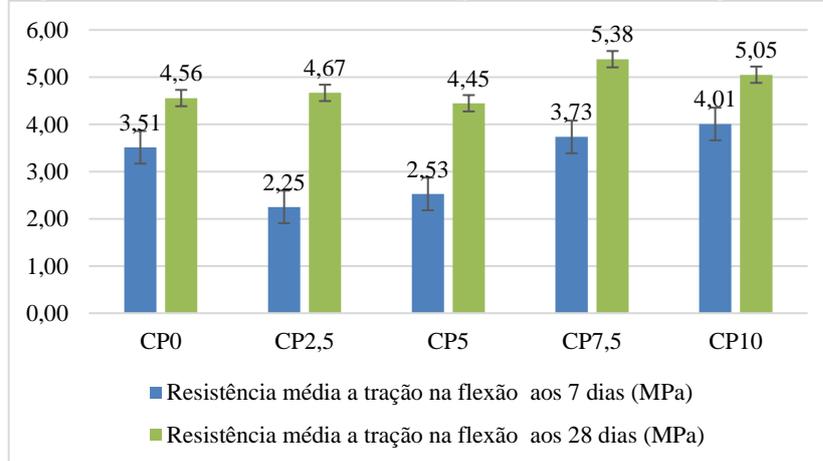
Fonte: Autora.

No presente estudo foram alcançados valores inferiores que aos de Austria (2015), entretanto atingiu-se aos 7 dias resultados melhores que os de Gomes (2012), aos 14 dias, e Azevedo, Aguiar e Torgal (2011) aos 28 dias. Além disso, é possível observar que todas as argamassas podem enquadrar-se em argamassas para revestimento decorativo em monocamada, uma vez que possuem valores de resistência a compressão superiores à 8 MPa, conforme NBR 13281 (ABNT, 2005).

e) Resistência à tração na flexão

Quanto à propriedade de resistência à tração na flexão, todas as argamassas enquadram-se em argamassas para revestimento decorativo em monocamada, conforme NBR 13281 (ABNT, 2005), uma vez que possuem valores de resistência a tração na flexão superiores à 3,5 MPa. É possível observar também que, assim como aconteceu com a resistência a tração, a argamassa com teor de 10% de TiO_2 teve o melhor valor para resistência à tração na flexão (Figura 20). Também se verifica que tanto esta quanto a com incorporação de 7,5% tiveram valores bem superiores à de referência.

Figura 20 - Resistência média à tração na flexão das argamassas



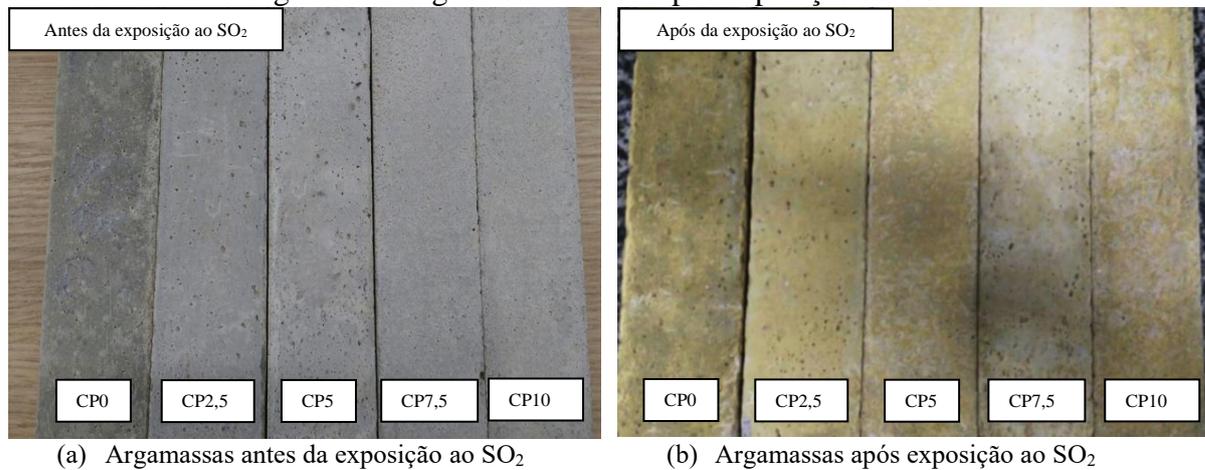
Fonte: Autora.

Quanto a esta propriedade, as argamassas do estudo apresentaram valores semelhantes aos de Austria (2015), assim como o valor mais desfavorável de argamassa com adição de TiO_2 do presente trabalho remeteu a resultados bastante superiores aos de Gomes (2012) e Azevedo, Aguiar e Torgal (2011).

6.6 Análise da degradação da poluição (SO_2)

Foi possível observar que houve a nítida contaminação pelo SO_2 , e que isso ocorreu para ambas as argamassas expostas (Figura 21). Verificou-se ainda que as argamassas com maiores teores de TiO_2 tendem a absorver menos SO_2 , sendo a com adição de 7,5% a que menos mostrou-se poluída após o processo.

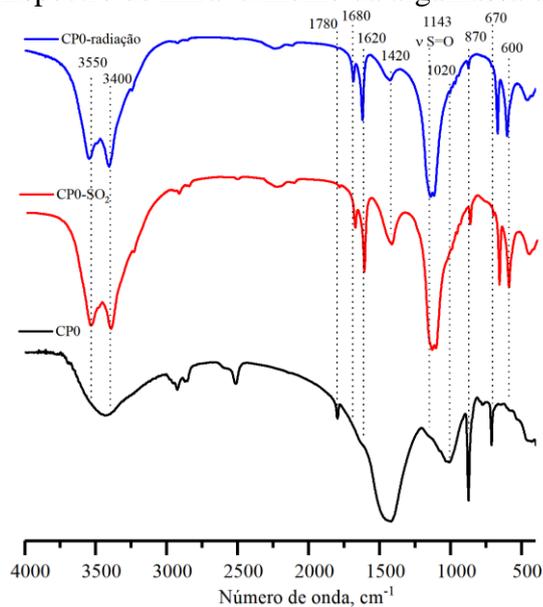
Figura 21 - Argamassas antes e após exposição ao SO₂



Fonte: Autora.

De forma a mostrar que esse “amarelado” apresentado pela Figura 21 refere-se à contaminação pelo SO₂, obteve-se os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier-FTIR de todas as argamassas antes e após exposição ao gás, bem como após exposição à radiação, tanto a de referência (Figura 22) quanto as com adição de TiO₂ (Figura 23).

Figura 22 - Espectro de infravermelho da argamassa de referência



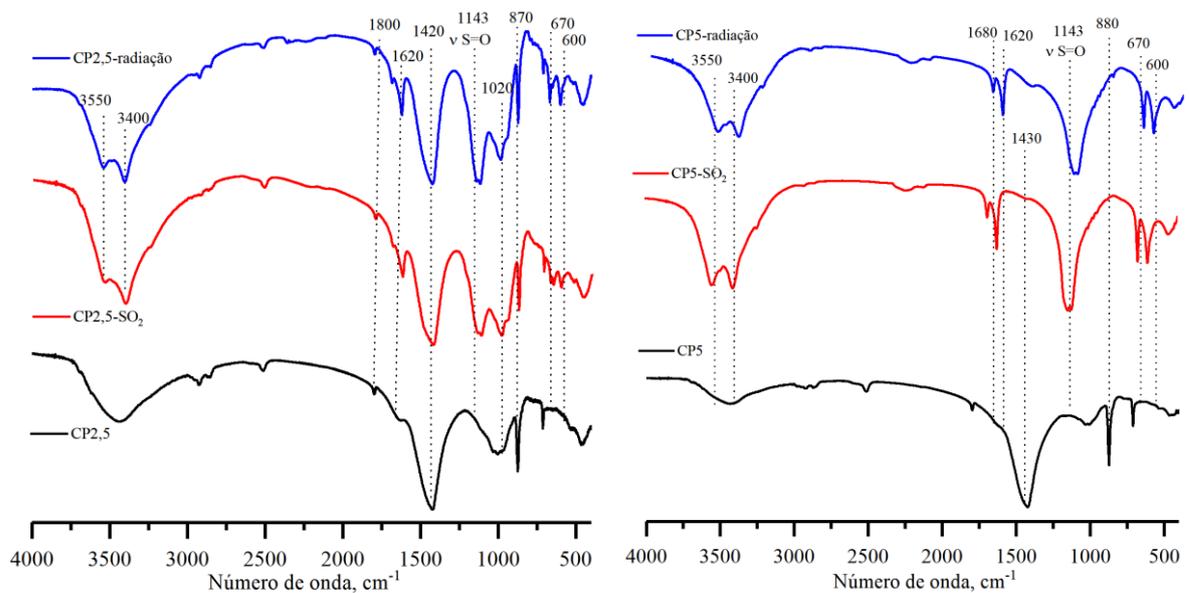
Fonte: Autora.

A banda larga em 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento simétrico dos grupos O-H livres presentes na superfície dos silicatos (BERNARDO, 2013; SILVA; CASTILHOS

JÚNIOR; ROHERS, 2010; DORO, 2007; LOPES; FASCIO, 2004). Dessa forma, só foi realizada a análise em relação à identificação das bandas que representam as ligações de SO_2 e TiO_2 na faixa que compreende de 200 a 480 cm^{-1} nos espectros.

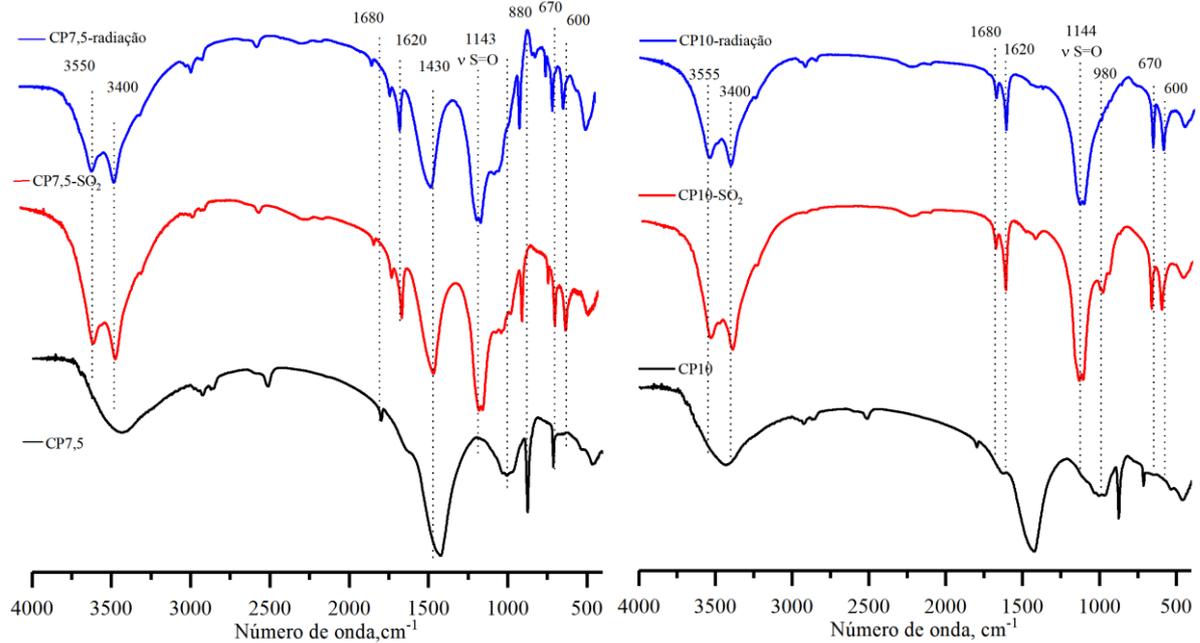
Observou-se que todos os espectros, para ambas as argamassas, tanto após incorporação SO_2 e quanto após radiação são semelhantes, o que já era esperado, uma vez que contaminadas as peças pelo SO_2 , o gás reagiria com o óxido de cálcio presente nas amostras, de modo a formar sulfato de cálcio (CaSO_4). Isso ocorre devido as bandas em que o SO_2 reage, o qual, segundo Zawadzki (1987), quando adsorvido fracamente, produz bandas entre 1330 e 1140 cm^{-1} no espectro de infravermelho, correspondendo ao estiramento simétrico da ligação S–O, enquanto que quando adsorvido fortemente produz picos em uma banda igual a 1045 cm^{-1} , que condiz ao estiramento simétrico da ligação S–O. Sendo assim, verifica-se a contaminação das peças pelo SO_2 , uma vez que foram identificadas as bandas características da ligação.

Figura 23 - Espectros de infravermelho das argamassas com incorporação de TiO_2



(a) Argamassa com incorporação de 2,5% de TiO_2

(b) Argamassa com incorporação de 5% de TiO_2

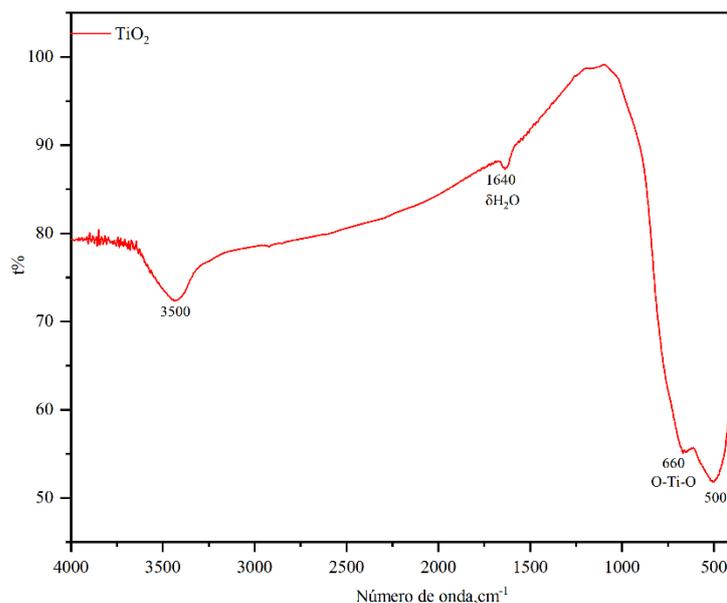


(c) Argamassa com incorporação de 7,5% de TiO_2
Fonte: Autora.

(d) Argamassa com incorporação de 10% de TiO_2

Também é possível observar, pelos espectros, que existe a banda de 480 cm^{-1} tanto no CP0 quanto nas argamassas com incorporação de TiO_2 . Isso se deve ao fato que nas argamassas com adição ocorrem tanto ligações referentes à presença do TiO_2 , para os módulos vibracionais das ligações O-Ti-O, quanto as da sílica. Tal fato é justificado por Almeida (2001) e Saska Júnior (2017), que apresenta que o TiO_2 (anatase) quando adsorvido fracamente produz bandas em 650 e 800 cm^{-1} no espectro de infravermelho, já quando adsorvido fortemente produz picos em comprimentos de onda menores, a saber: 480 cm^{-1} , 330 cm^{-1} , 265 cm^{-1} e 180 cm^{-1} . Isso pode também ser justificado pela Figura 24, que apresenta o espectro do TiO_2 utilizado.

Quanto à sílica, esta é constituída por grupos SiO_4 em um arranjo tetraédrico, sendo possível encontrar os grupos Si-O-Si e Si-OH (BERNARDO, 2013). Sendo assim, pode-se observar também nos espectros, as bandas em 1090 cm^{-1} e 800 cm^{-1} que estão relacionadas, respectivamente, ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos ν (Si-O-Si), uma banda em 470 cm^{-1} atribuída à deformação angular dos grupos δ (O-Si-O) e uma outra banda em 1640 cm^{-1} atribuída à vibração angular de moléculas de água adsorvidas (DORO, 2007; BERNARDO, 2013).

Figura 24 - Espectro de TiO₂ (anatase)

Fonte: Autora.

Com isso, visualizou-se como, de fato, ocorreu a contaminação pelo gás SO₂, e isso converge também para os resultados obtidos pelo EDS tanto da argamassa sem incorporação de TiO₂ quanto na com adição de 7,5% da substância. Na Tabela 20 tem-se a composição química de ambas as argamassas.

Tabela 20 - Composição química das argamassas

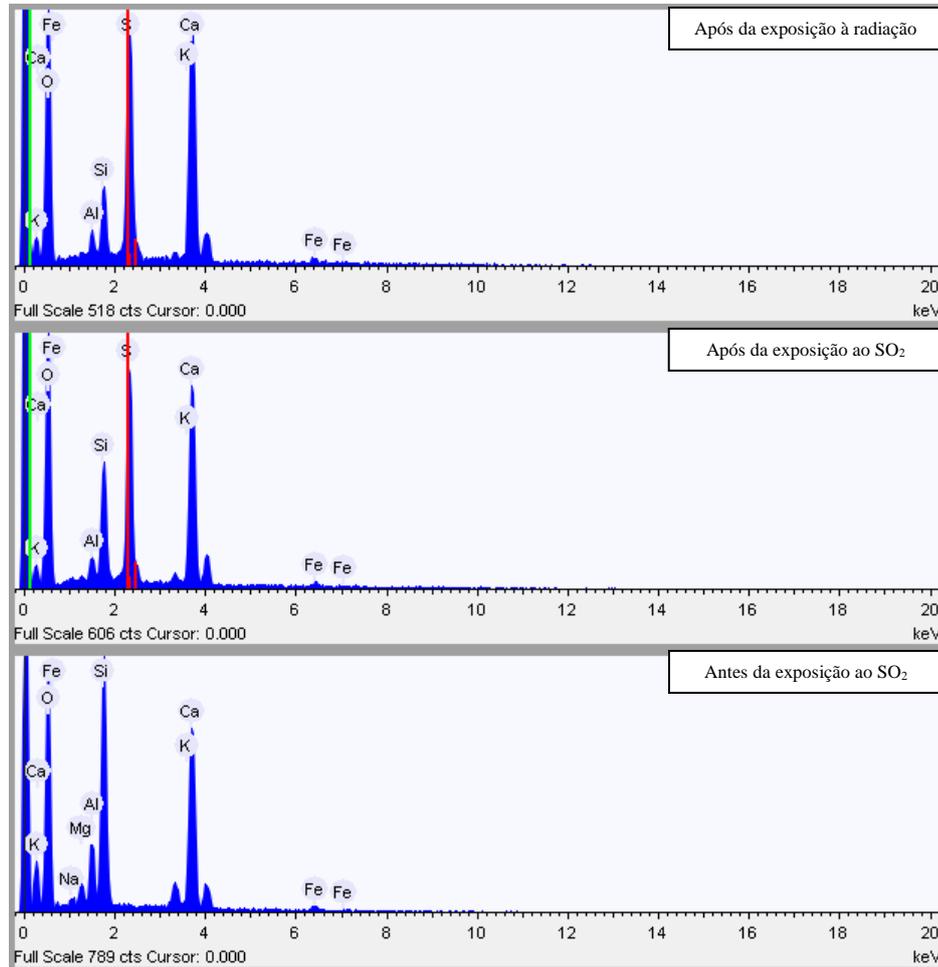
Elemento	Composição (%)					
	Argamassa de referência			Argamassa com 7,5% de TiO ₂		
	CP0	CP0 - SO ₂	CP0 - radiação	CP7,5	CP7,5 - SO ₂	CP7,5 - radiação
Carbono	-	-	-	22.458	-	-
Sódio	1.052	-	-	-	-	-
Magnésio	1.693	-	-	0.330	0.683	1.003
Alumínio	3.965	1.173	1.145	0.617	1.663	2.431
Silício	16.277	6.224	3.466	2.101	6.274	14.512
Enxofre	-	11.886	12.357	-	8.998	3.727
Potássio	1.751	0.416	0.544	-	0.454	0.800
Cálcio	15.975	14.514	17.325	11.211	17.046	13.025
Titânio	-	-	-	0.403	1.219	1.201
Ferro	0.857	0.600	0.924	0.245	0.616	1.311
Oxigênio	58.429	65.187	64.240	62.635	63.047	61.990

Fonte: Autora.

Verifica-se através da Tabela 20, da composição química dos elementos, que realmente a presença de enxofre na amostra diminui somente para a argamassa com incorporação de TiO₂.

Além disso, a Figura 25 mostra que houve a nítida contaminação, após exposição na câmara de poluição, e o quanto a amostra ainda permaneceu com um alto pico de enxofre (S) devido ao SO₂, mesmo após ser exposta à radiação.

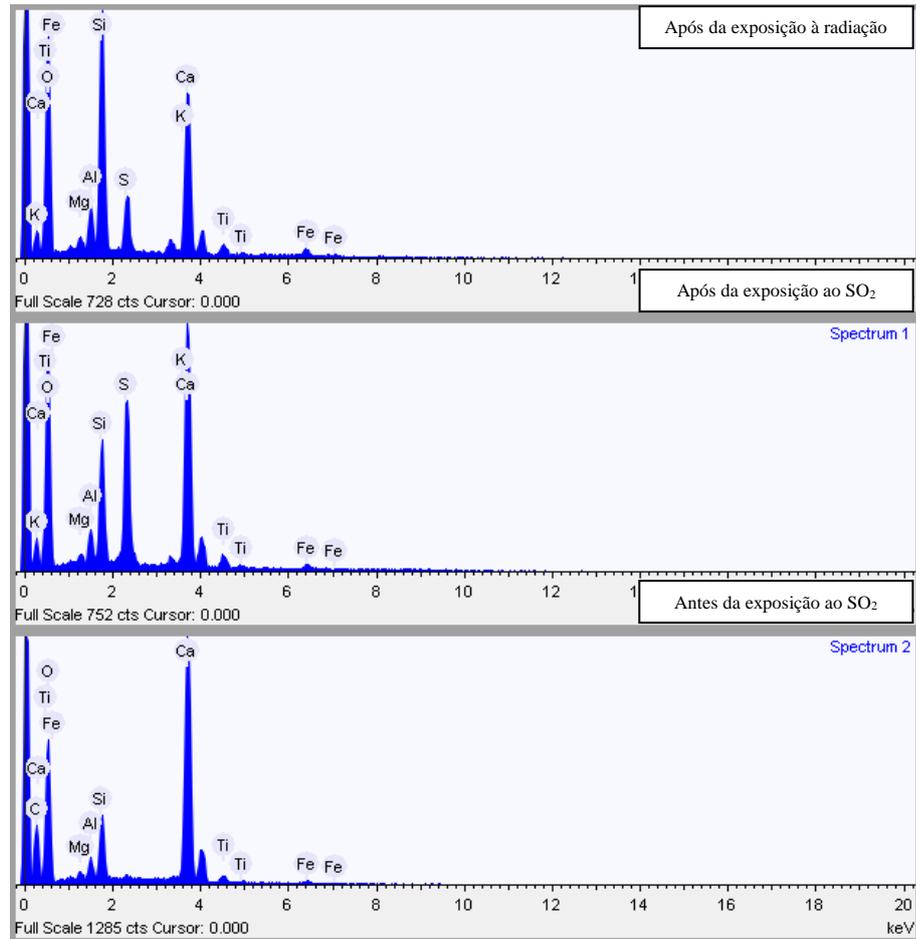
Figura 25 - EDS da argamassa CP0



Fonte: Autora.

Em contrapartida, diferentemente do que ocorreu argamassa de referência (CP0), sem incorporação do fotocatalisador, na amostra com adição de 7,5% observa-se uma boa redução de pico do enxofre (S), o que pode ser verificado pela Figura 26.

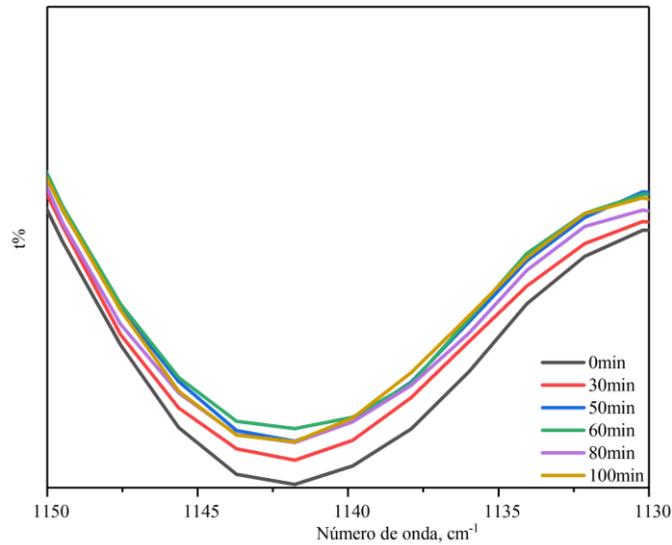
Figura 26 - EDS da argamassa CP7.5



Fonte: Autora.

Através do acompanhamento da liberação de SO₂ através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, obtida mediante o processo de radiação na faixa do UV-vis (380-420 nm), durante um intervalo de 100 minutos, para a amostra de referência (Figura 27) e para as com adição (Figura 28).

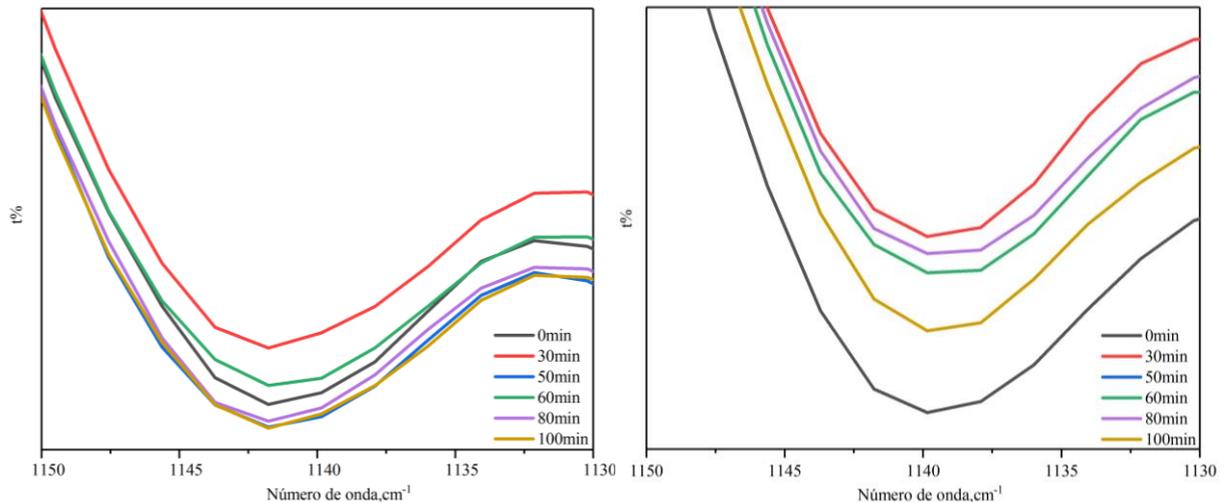
Figura 27 - Espectro de liberação de SO_2 da argamassa sem incorporação de TiO_2



Fonte: Autora.

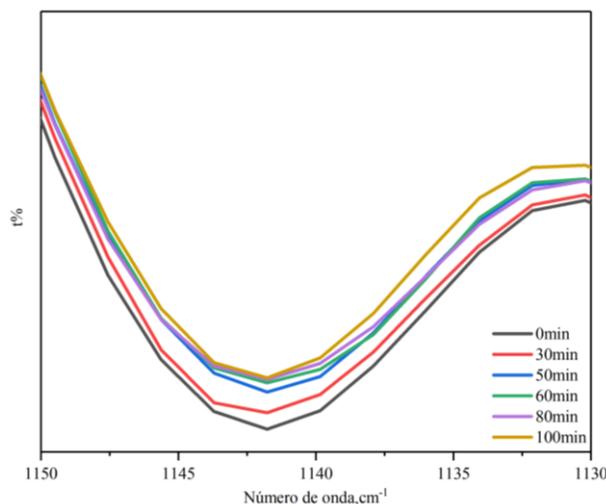
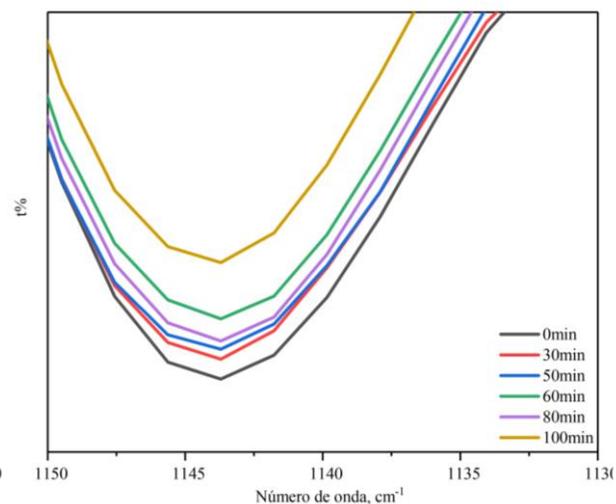
Através dos espectros foi possível verificar que a argamassa de referência apresentou uma certa diminuição de gás, que também foi observada no estudo realizado por Austria (2015), todavia, esta não foi tão relevante quanto nas amostras com teores de TiO_2 de 7,5 e 10%, como é possível observar pela Figura 28.

Figura 28 - Espectro de liberação de SO_2 das argamassas com incorporação de TiO_2



(a) Argamassa com incorporação de 2,5% de TiO_2

(b) Argamassa com incorporação de 5% de TiO_2

(c) Argamassa com incorporação de 7,5% de TiO_2 (d) Argamassa com incorporação de 10% de TiO_2

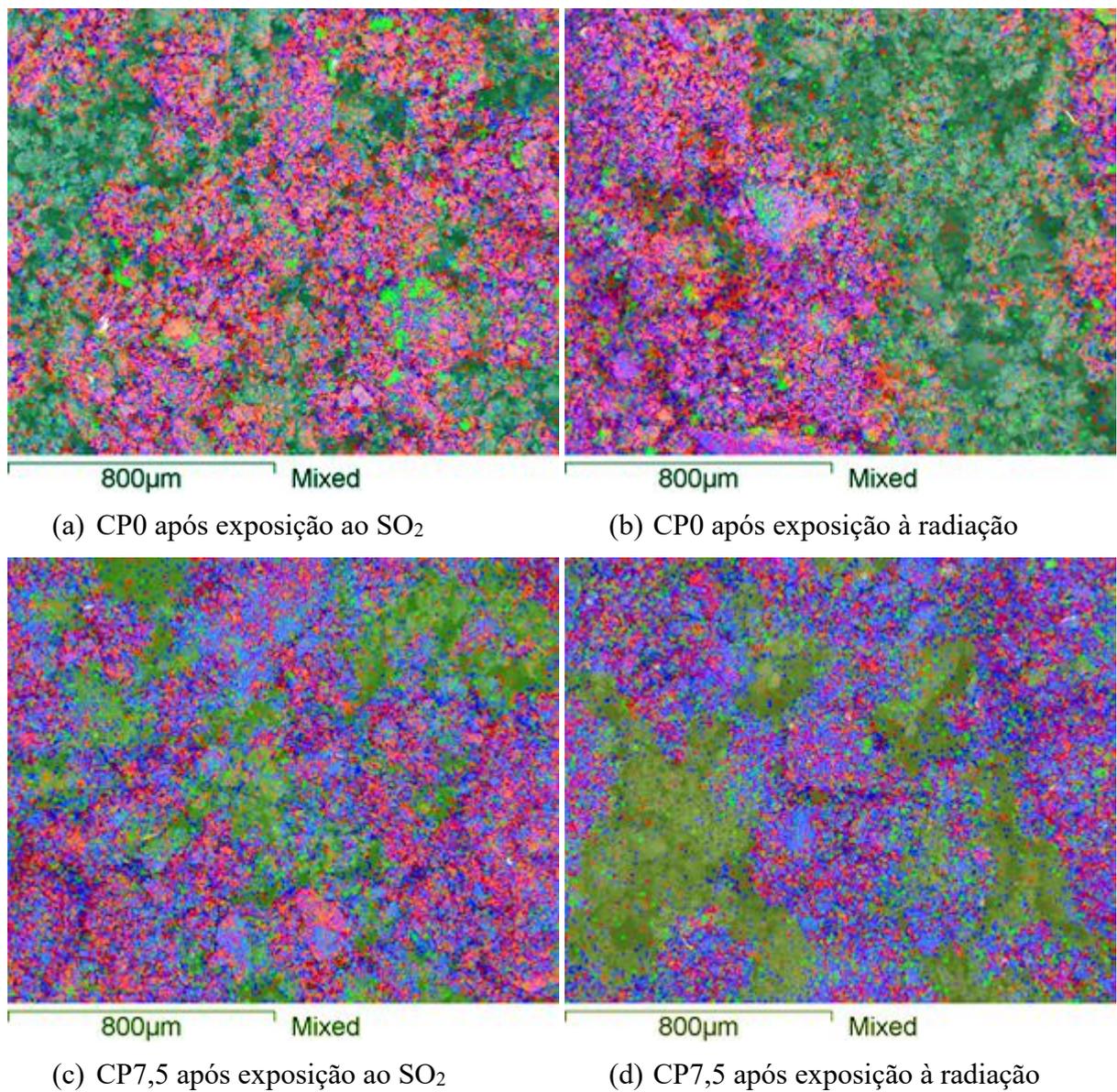
Fonte: Autora.

Pelos resultados obtidos das argamassas com adição, é notória a tendência à diminuição da banda referente à ligação S-O nas argamassas com adição de dióxido de titânio. De acordo com a literatura, e com a definição do termo transmitância (razão da energia incidente pela energia transmitida pela amostra), sabe-se que quanto maior t (%), menos as vibrações de SO_2 estão absorvendo energia. Assim, quanto maior a t (%) menor a intensidade das bandas. Isso se deve ao fato de haver uma menor quantidade de moléculas vibrando na faixa estudada.

Tem-se também que, ao realizar a pesagem das amostras preparadas com KBr, a variação de massa das amostras remeteu a 0.06 mg para as argamassas com incorporação de 5 e 10%, 0.03 mg para a com adição de 7.5%, 0.01 mg referente à de 2.5%, e, por fim, 0.02 mg para a de referência. A partir disso, acredita-se que o SO_2 está sendo liberado pelo processo de radiação pelas amostras com TiO_2 , obtendo maior liberação para a maioria das amostras com adição de TiO_2 .

Obteve-se ainda mapas de cores de amostra de argamassa sem e com incorporação de TiO_2 , os quais estão ilustrados na Figura 29, com o objetivo de demonstrar essa diminuição do elemento enxofre. Evidenciou-se, tanto para as amostras após exposição ao SO_2 quanto após emissão de radiação, os três dos principais constituintes detectados, a saber: cálcio (vermelho), silício (verde) e enxofre (azul) para a amostra de referência (Figura 29a-b), e enxofre (vermelho), titânio (verde) e cálcio (azul) para a argamassa com adição de 7,5% de TiO_2 (Figura 29c-d).

Figura 29 - Mapa de cores das argamassas CP0 e CP7.5

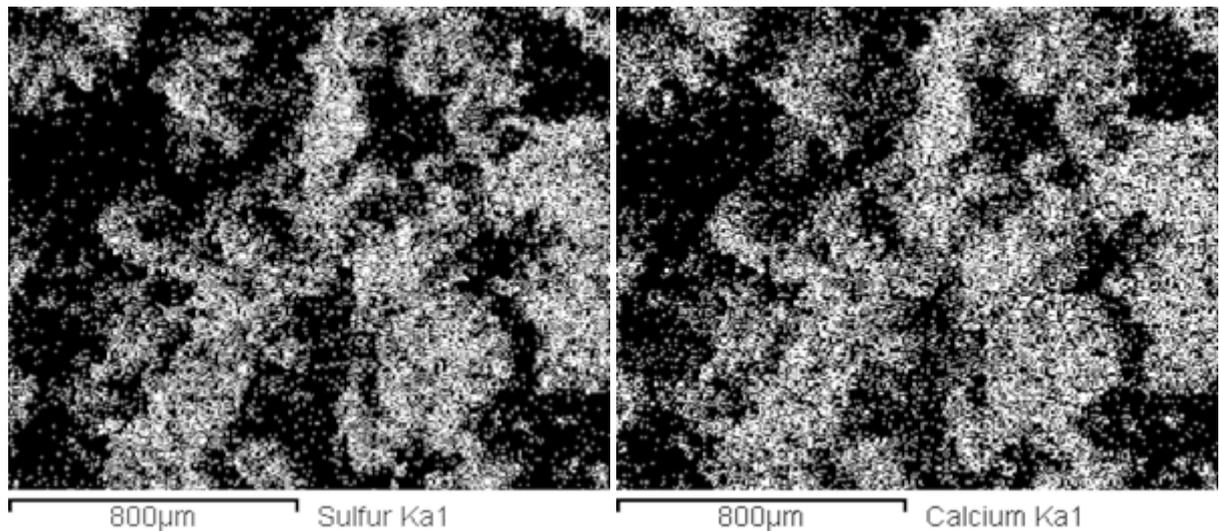


Fonte: Autora.

Notou-se, mediante mapa de cores, que para a amostra sem incorporação de dióxido de titânio houve uma sobreposição de cores (vermelho-azul) bastante acentuada, demonstrando a representativa quantidade de cálcio na amostra, bem como a intensa contaminação pelo gás poluente. Observa-se ainda que mesmo após radiação a amostra de referência continua nitidamente com grande quantidade de SO_2 , diferentemente do que ocorre na com adição do fotocatalisador, onde ocorre a diminuição perceptível ao se analisar a diminuição da cor vermelha na Figura 29d.

No que tange à sobreposição de cores verificada, especialmente na argamassa sem incorporação, através da Figura 30 apresenta como os elementos enxofre e cálcio apresentam-se distribuídos na mesma região e em grande quantidade.

Figura 30 - Distribuição do enxofre e cálcio na amostra CP0 após exposição ao SO_2



Fonte: Autora.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1 Conclusões sobre o estudo

O presente trabalho consistiu em um estudo precursor no estado do Ceará, para que novas possibilidades de aplicações sejam estudadas, no âmbito de materiais alternativos para construção. Constatou-se que os materiais utilizados atendem aos requisitos técnicos normativos, assim como as argamassas confeccionadas alcançaram valores próximos ou superiores a estudos anteriores realizados com o TiO_2 . Também foi observado que argamassas com teor de 7,5% e 10% de incorporação alcançaram melhores resultados para as propriedades físicas analisadas, assim como a adição da substância não traz regressão às características destas, uma vez que os corpos de prova CP2.5, CP5, CP7.5 e CP10 alcançaram melhores resultados em relação a estas propriedades, de acordo com os resultados de caracterização. Além disso, verificou-se ainda que as amostras com adição de TiO_2 reduziram o teor de enxofre existente na mistura, evidenciando o efeito fotocatalítico, e, demonstrando assim, a eficiência na liberação de SO_2 das peças confeccionadas.

7.2 Sugestões para pesquisas futuras

Ao longo do estudo, alguns questionamentos levaram ao surgimento de propostas para pesquisas futuras, em virtude do grande potencial da substância para os mais diversos tipos de componentes construtivos, a saber:

- i. Utilizar um aditivo dispersor para que o titânio não se aglomere na matriz cimentícia;
- ii. Verificar se misturando o dióxido de titânio com uma certa quantidade de água de amassamento no aparelho ultrassom faria com que a substância não ficasse aglomerada nas paredes do recipiente, anteriormente à incorporação na matriz;
- iii. Comparar a eficiência em superfícies lisas e rugosas;
- iv. Comparar a eficiência entre fachadas usuais (planas) com alguma de geometria distinta;
- v. Utilizar o TiO_2 somente em uma camada superficial da placa, ao invés de inseri-lo na mistura da argamassa;
- vi. Utilizar outros pós de TiO_2 existentes, com maior superfície específica e menor diâmetro médio.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. **Cimento: tipos**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2017.

ABDULLAH, N.; KAMARUDIN, S.K. Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 109 -118, 2015.

ALMEIDA, M. K. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante rodamina-b utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2011.

ALMEIDA, R. M. **Preparação e caracterização do TiO₂ sulfatado por algumas técnicas físico-químicas e sua utilização como catalisador em algumas reações**. 2001. 37p. Centro de Ciências e Físicas e Matemática. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

ARMENTA, S.; LA GUARDIA, M. Pollutants and Air Pollution. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 73, p. 27-44, 2016.

ASCE, G. H. M.; FAEGHI, S. Group Decision Making for Stochastic Optimization of Time, Cost, and Quality in Construction Projects. **Journal of Computing in Civil Engineering**, v. 28, n. 2, p. 275-283, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM-45: Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. Rio de Janeiro, 2006.

_____. **NBR NM-46: Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm, por lavagem**. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM-52: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente**. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR NM-248: Agregados – Determinação da Composição Granulométrica**. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM ISO 3310-1: Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação. Parte 2: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico**. Rio de Janeiro, 2010a.

_____. **NBR NM ISO 3310-2: Peneiras de ensaio - Requisitos técnicos e verificação Parte 1: Peneiras de ensaio de chapa metálica perfurada**. Rio de Janeiro, 2010b.

_____. **NBR 7211: Agregados para concreto – Especificação**. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 12655**: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação – Procedimento. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimentos de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13281**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13280**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15220-3**: Desempenho térmico de edificações. Zoneamento bioclimático brasileiro e diretrizes construtivas para habitações unifamiliares de interesse social. ABNT. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15259**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15575-1**: Edifícios habitacionais - Desempenho - Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2013a.

_____. **NBR 15575-4**: Edificações habitacionais – Desempenho. Parte 4: Requisitos para os sistemas de vedações verticais internas e externas. Rio de Janeiro, 2013b.

_____. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PAGLIARO, M.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L. **Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO₂**. RSC Publishing: Palermo. 2010.

AUSTRIA, G. C. **Argamassa autolimpante para revestimento de fachadas: o efeito das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO₂)**. 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2015.

AZEVEDO, N. A. M.; AGUIAR, J. L. B.; TORGAL, E. F. P. **Argamassas fotocatalíticas: influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de autolimpeza**. 2011.

BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PINTO, D. C. Minérios de Titânio. In: DA LUZ, Adão Benvindo; FREITAS, Fernando A. (Ed.). **Rochas & Minerais Industriais: uso e especificações**. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, 2. ed. 2008. p. 841-863.

BAUER, Luiz Alfredo Falcão. A. **Materiais de Construção**. 5. ed. revisada [reimpr.]. – Rio de Janeiro: LTC, 2008. 488p.

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

BERNARDO, R. D. S. **Imobilização de complexos de rutênio em matriz de sílica mesoporosa**. 2013. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2013.

BONATO, M. M. *et al.* Argamassas fotocatalíticas e concretos com adição de fibras de coco e sisal para a redução de impactos ambientais de gases poluentes. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 537-545, São Paulo, 2014.

BRANCHER, M.; OLIVEIRA, V. V.; de MELO LISBOA, H. Fotocatálise heterogênea e sua aplicação em superfícies auto-limpantes. In: 4º Congresso Internacional de Bioenergia e Congresso Brasileiro de Geração Distribuída e Energias Renováveis. **Anais...** Curitiba, 2009.

BRASIL, M. V. O.; OLIVEIRA, L. C.; TASSIGNY, M. M.; OLIVEIRA, F. C. Impacto ambiental, sustentabilidade e o crescimento desordenado da frota de veículos automotores do estado do Ceará. **Revista Metropolitana de Sustentabilidade**, São Paulo, v. 4, n. 2, p. 110-124, 2014.

BRASIL. **Lei nº 6938** de 1981: Dispõe sobre a Política Nacional de Meio Ambiente. 1981.

BREMER, C. F.; OLIVEIRA, D. M.; LOPES JÚNIOR, J. M.; OLIVEIRA, P. M. Avaliação das práticas de sustentabilidade adotadas em empreendimentos de construção civil de Belo Horizonte. **Construindo**, Belo Horizonte, v. 5, n. 1, jan/jun, p. 23-28, 2013.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, Bucharest, v. 32, n. 1, p. 33-177, 2004.

CARVALHO, J. M. S.; BATISTA, A. H. M.; NOGUEIRA, N. A. P.; HOLANDA, A. K. M.; SOUSA, J. R.; ZAMPIERI, D.; BEZERRA, M. J. B.; BARRETO, F. S.; MORAES, M. O.; BATISTA, A. A.; GONDIM, A. C. S.; PAULO, T. F.; LOPES, L. G. F.; SOUSA, E. H. S. A biphosphinic ruthenium complex with potente anti-bacterial and anti-cancer activity. **New J. Chem.**, v. 41, n. 41, p. 13085-13095, 2017.

CARVALHO, A. C.; PESCAROLO, A.; SIMIONI, A. C. **Uso de argamassa cimentícia com adição de dióxido de titânio para remoção de SO₂ do ar**. 2013. 47 f. Monografia em Engenharia Civil - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

- CASAGRANDE, C. A. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.
- CASSAR, L.; PEPE, C. Paving tile comprising an hydraulic binder and photocatalyst particles. **EP-patent 1 600 430 A1**, Italcementi S.p.A., Italy; 1997.
- CASTRO, A. H. S.; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Qualidade do ar – parâmetros de controle e efeitos na saúde humana: uma breve revisão. **Holos**, v. 5, 2013.
- CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3436-3442, 2009.
- CHEN, J.; KOU, S.; POON, C. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p.1827-1833, 2011.
- CHEN, X; SHAO, S.; TIAN, Z.; XIE, Z.; YIN, P. Impacts of air pollution and its spatial spillover effect on public health based on China's big data sample. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 915-925, 2017.
- DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito. **Frota de veículos**. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/>>. Acesso em: 01 de setembro de 2017.
- Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. 2006, p. 15-20.
- Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Sumário Mineral 2014**. Vol 34. Brasília: DNPM, 2015. 141 p.
- _____.**DNPM**. Sumário Mineral 2011. Vol 31. Brasília: DNPM, 2012. 128 p.
- _____.**DNPM**. Sumário Mineral 2012. Vol 32. Brasília: DNPM, 2013. 136 p.
- _____.**DNPM**. Sumário Mineral 2013. Vol 33. Brasília: DNPM, 2014. 137 p.
- DIAMANTI, M. V.; LOLLINI, F.; PEDEFERRI, M. P.; BERTOLINI, L. Mutual interactions between carbonation and titanium dioxide photoactivity in concrete. **Building and Environment**, v. 62, p.174-181, 2013.
- DIAMANTI, M. V.; PAOLINI, R.; ROSSINI, M.; ASLAN, A. B.; ZINZI, M.; POLI, T.; PEDEFERRI, M. P. Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 270–278, 2015.
- DORO, F. G.; FILHO, U. P. R.; TFOUNI, E. A regenerable Ruthenium Tetraammine Nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion - **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 2, p. 405-417. 2007.

DOS SANTOS, J. F. Produto 16 – Titânio. Relatório técnico 36 – Perfil do titânio. **Ministério de Minas e Energia**. 2010.

ELIANE – Eliane Revestimentos Cerâmicos. Portfólio de Apresentação. **Eliane Técnica**. Disponível em: <<http://www.eliane.com>>. Acesso em: 15.11.2017.

Environmental Protection Agency – EPA. United States Environmental Protection Agency. 2010. Disponível em: <<https://www.epa.gov>>. Acesso em: 06.01.2017.

EVANS, P., SHEEL, D. Photoactive and antibacterial TiO_2 thin films on stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n. 22, p. 9319–9324, 2007.

FENGER, J. Air pollution in the last 50 years – from local to global. **Atmospheric Environment**, v. 43, n.1, p. 13-22, 2009.

FENGER, J. Urban air quality. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 29, p. 4877-4900, 1999.

FOLLI, A.; PADE, C.; HANSEN, T. B.; DE MARCO, T.; MACPHEE D. E. TiO_2 photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539–548, 2012.

FORSTHUBER, B.; MÜLLER, U.; TEISCHINGER, A.; GRÜLL, G. Chemical and mechanical changes during photooxidation of an acrylic clear wood coat and its prevention using UV absorber and micronized TiO_2 . **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 7, p. 1329-1338, 2013.

FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T. **TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and applications**, Tokyo: Bkc, 1999.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X. Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5, p. 750-760, 2006.

FRANZONI, E.; FREGNI, A.; GABRIELLI, R.; GRAZIANI, G.; SASSONI, E. Compatibility of photocatalytic TiO_2 -based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. **Building and Environment**, v. 80, p. 125-135, 2014.

FREITAS, L. C. L. **A qualidade do ar na região metropolitana de Fortaleza – CE sob a perspectiva do sistema clima urbano**. 2016. 195p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2016.

GBR PROJECT. **Fachadas regeneradoras e o futuro da qualidade do ar nas grandes cidades**. 2015. Disponível em: <<https://www.gbrproject.com/>>. Acesso em: 01 de jan de 2017.

GOMES, N. R. M. **Estudo de argamassas eco eficientes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade do Minho – Escola de Engenharia. 2012.

GUILLÉN, G. G.; SHAJI, S.; MENDIVIL PALMA, M. I.; AVELLANEDA, D; CASTILLO, G.A.; DAS ROY, T.K.; GARCÍA GUTIÉRREZ, D.I.; KRISHNAN, B. Effects of ablation

energy and post-irradiation on the structure and properties of titanium dioxide nanomaterials. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 183–194, 2017.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.

GUERINO, K. B.; VICENZI, J.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Uso de Areia de Fundação como Matéria-prima para a Produção de Cerâmicas Brancas Triaxiais. **Cerâmica Industrial**, v. 15, n. 4, p. 42-46, 2010.

HARTWIG, A.; DECKER, M.; KLEIN, O.; KARL, H. Stoichiometric titanium dioxide ion implantation in AISI 304 stainless steel for corrosion protection. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.**, v. 365, p. 94–99, 2015.

HUSKEN, G.; HUNGER, M.; BROUWERS, H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. **Building and Environment**, v.44, n. 12, p. 2463-2474, 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Estatísticas: população**. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 10.09.2017.

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia. **Normais climatológicas**. Disponível em <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 10.05.2016.

LIMA, G. F. C. Questão ambiental e educação: contribuições para o debate. **Ambiente & Sociedade**, v. 2, n. 5, p. 135-153, 1999.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MARANHÃO, F. L. **Método para redução de mancha nas vedações externas de edifícios**. 2009. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

MELO, J. V. S. **Desenvolvimento de Pavimentos Fotocatalíticos para Purificação do Ar em Grandes Metrôpoles**. 2011. 208f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

MENDES, G. M. S. L. **Síntese e caracterização dos óxidos TiO₂, SnO₂ e In₂O₃ dopados com Fe sintetizados por moagem mecânica: influência das ferramentas de moagem**. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2013.

MMA - MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Agenda 21 Global**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/agenda-21/agenda-21-global#>>. Acesso em: 29.02.2016.

MOURA, S. L.; SILVA, S. I.; SILVA, F. C. M.; SANTOS, J. A. V. Constante de Planck: Uma nova visão para o Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 246 – 251, 2011.

MURATA Y., TAWARA H., OBATA H., MURATA K. NO_x - cleaning paving block. **EP-patent 0786 283 A1**. Mitsubishi Materials Corporation, Japan; 1997.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Partel: da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1, n. 1, p. 1-11, 2006.

PARAMÉS, J.; BRITO, J. Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza. **Teoria e Prática na Engenharia Civil**, n.15, p. 55-62, 2010.

POMBO, F. R.; MAGRINI, A. Panorama de aplicação da norma ISO 14001 no Brasil. **Gestão & Produção**. São Carlos, v. 15, n. 1, p. 1-10, 2008.

POYASTRO, P. C. **Avaliação da influência da volumetria e das condições de entorno da edificação no manchamento e infiltração de água em fachadas por ação de chuva dirigida**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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

ROCHA, Ana Paula. Escritório chinês 10 design projeta museu sustentável. **PINE WEB**. 2012. Disponível em: <<http://piniweb.pini.com.br/>>. Acesso em: 01.01.2017.

SALGADO, Júlio César Pereira. **Técnicas e práticas construtivas para edificação**. 3ª Edição Revisada. São Paulo: Érica, 2014.

SANTOS, E. S.; MENEZES JÚNIOR, R. S. Determinação experimental da constante de Planck pela observação da corrente de descarga de um capacitor. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 32, n. 3, p. 824-836, dez. 2015.

SANTOS, L. F. D. **Direção de obra: investigação sobre a utilização de novos materiais na construção**. 2013. 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Porto, Portugal, 2013.

SASKA JÚNIOR, L. A. **Síntese e caracterização de pós cerâmicos do sistema Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá. 2017.

SCHIRMER, W. N.; GAUER, M. A. Os biocombustíveis no Brasil: panorama atual, emissões gasosas e os métodos analíticos de monitoramento da qualidade do ar referente a gases de natureza orgânica. **Ambiência**, v.8, n.1, p. 157- 175, 2012.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in the use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, v.38, n. 2, p. 128-136, 2008.

SHARE AMERICA. **Can smog-eating buildings save your city?**. 2015. Disponível em: <<https://share.america.gov>>. Acesso em: 25 de janeiro de 2017.

SILVA, D.; Debacher, N. A.; CASTILHOS JUNIOR, A. B.; ROHERS, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química nova**, v. 33, n. 5, p.1053-1058, 2010.

SILVA, N. G. **Argamassas de revestimento de cimento, cal e areia britada de rocha calcária**. Curitiba, 2006. 164 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. 2006.

SILVA FILHO, P. M. **Síntese de nanopartículas de sílicas carregadas positivamente e estudo de adsorção de fármacos aniônicos**. 2016. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2016.

SIKORA, P.; CENDROWSKI, K.; MARKOWSKA-SZCZUPAK, A.; HORSZCZARUK, E.; MIJOWSKA, E. The effects of silica/titania nanocomposite on the mechanical and bactericidal properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 738–746, 2017.

SOUZA, R. S. **Fatores de formação e desenvolvimento das estratégias ambientais nas empresas**. 2004. 272 f. Tese (Doutorado em administração) – Programa de Pós-graduação em Administração, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2004.

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

SOARES, F, V. **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. 2009. 117f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química, 2009.

VIANNA, A. M. Poluição ambiental, um problema de urbanização e crescimento desordenado das cidades. **Revista SUSTINERE**, Rio de Janeiro, v. 3, n. 1, p. 22-42, 2015.

ZAWADZKI, J. Infrared studies of SO₂ on carbons. I. Interaction of SO₂ with carbono films. **Carbon**, v. 25, n. 3, p. 431-436, 1987.

ZENG, A.; MAO, X.; HU, T.; XING, Y.; GAO, Y.; ZHOU, J.; QIAN, Y. Regional co-control plan for local air pollutants and CO₂ reduction: method and practice. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 1226-1235, 2017.

ZHANG, J.; WANG, Q.; WANG, Y.; WEN, L.; DONG, C. Highly corrosion-resistant Cu₇₀(Ni,Fe,Mn,Cr)₃₀ cupronickel designed using a cluster model for stable solid solutions. **Journal of alloys and compounds**, v. 505, n. 1, p. 179-182, 2010.

ZHAO, J; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, n. 5, p. 645-654, 2002.