

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA CIVIL

JÉSSICA MARIANA PACHECO  
MARIANA PESTANA DE CARVALHO  
TATIANA REIS KISHI

DEGRADAÇÃO DE GASES POLUENTES POR MEIO DE REVESTIMENTOS COM  
DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ARGAMASSAS E CONCRETOS

São Paulo  
2013

JÉSSIKA MARIANA PACHECO  
MARIANA PESTANA DE CARVALHO  
TATIANA REIS KISHI

DEGRADAÇÃO DE GASES POLUENTES POR MEIO DE REVESTIMENTOS COM  
DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ARGAMASSAS E CONCRETOS

Trabalho de Graduação Interdisciplinar  
apresentado ao curso de Engenharia Civil da  
Escola de Engenharia da Universidade  
Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial  
para a obtenção do Título de Engenheiro.

ORIENTADOR: PROF. ME. SIMÃO PRISZKULNIK

São Paulo

2013

JÉSSIKA MARIANA PACHECO  
MARIANA PESTANA DE CARVALHO  
TATIANA REIS KISHI

DEGRADAÇÃO DE GASES POLUENTES POR MEIO DE REVESTIMENTOS COM  
DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ARGAMASSAS E CONCRETOS

Trabalho de Graduação Interdisciplinar  
apresentado ao curso de Engenharia Civil da  
Escola de Engenharia da Universidade  
Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial  
para a obtenção do Título de Engenheiro.

Aprovadas em

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>o</sup>. Me. Simão Prizskulnik – Orientador  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. André Luiz de Lima Reda – Banca 1  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Terezinha Jocelen Masson – Banca 2  
Universidade Presbiteriana Mackenzie

*Àquele que sempre me deu forças para acreditar, mesmo quando tudo parecia ser impossível,  
o meu Deus, meu melhor amigo, meu socorro presente, que me criou e formou.*

*Ao meu pai, João B. Pacheco, que plantou a semente do amor pela Engenharia Civil dentro  
do meu coração.*

*À minha mãe, Marli O. S. Pacheco, meu exemplo de força, coragem e persistência.*

*Ao meu futuro esposo, Samuel Misko, pelo companheirismo, amor, compreensão e paciência  
comigo, mesmo nos momentos mais difíceis.*

*A todos estes, dedico.*

*(Jéssika M. Pacheco)*

*A meus pais, Antonio Borba de Carvalho e Maria Clarisse Pestana de Carvalho, que fizeram  
todo o possível para que eu chegasse até aqui, e sempre estiveram presentes, dando apoio e  
suporte, sempre dispostos a suprir todas as minhas necessidades que estivessem ao seu  
alcance. Espero que, de alguma forma, a conclusão desta etapa seja uma recompensa, um  
motivo de orgulho para vocês.*

*(Mariana P. de Carvalho)*

*A meus pais, Rosicler Kishi e Paulo Kishi.*

*(Tatiana Reis Kishi)*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que é a fonte de todo o saber e que nos capacitou com entendimento, paciência e força para realizarmos este projeto. Pai, somos gratas por tudo!

À Escola de Engenharia Mackenzie, por dar o apoio necessário à realização do nosso trabalho.

Ao nosso orientador, Prof. Mestre Simão Prizskulnik, por se aventurar conosco num assunto tão complexo quanto este, insistir e acreditar que seríamos capazes de realizar um trabalho com um significado tão positivo ao meio ambiente, que até daria “samba”! Foi por seu “faro” e influência que conseguimos patrocínios para o desenvolvimento da pesquisa experimental. Professor, muito obrigada por sua orientação e por esta oportunidade de trabalharmos juntos!

Ao Prof. Dr. Eduardo Yoshimoto, que nos auxiliou na definição do traço em massa da argamassa fotocatalítica.

Ao pessoal da CETESB, principalmente ao Eng. Mestre Fábio Ferling, a quem tivemos a sorte de encontrar no decorrer desta pesquisa. Sempre foi solícito e disposto a ajudar-nos de todas as formas, atuando como um co-orientador durante todo o processo.

À empresa Napro Eletrônica Industrial Ltda., por ter aprovado a colaboração à realização deste trabalho e designado o Sr. Octavian Rusu para nos auxiliar. Agradecemos por todas suas orientações, inclusive referentes à parte técnica de química, por toda a paciência para responder nossos inúmeros e-mails e sanar nossas dúvidas.

Aos laboratoristas José Carlos Sobrinho, José Maria da Silva, Lázaro de Castro e Ailton Pereira de Sousa, por todo o auxílio prestado durante os processos de moldagem e cura dos corpos de prova. Meninos, muito obrigada pela colaboração de vocês!

À coordenação do curso de Química da Universidade Presbiteriana Mackenzie, na pessoa da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Guekezian, que gentilmente nos cedeu um espaço no laboratório para realizarmos os ensaios. Também agradecemos aos laboratoristas Amarildo Soares, Emerson Sousa, Silvio Cesar, Geraldo Gomes, Jakson S. Silva e Walter Silva, que estiveram sempre disponíveis a nos auxiliar durante a realização do procedimento experimental.

Ao Dr. Ivan Hernandez Romano, que, de última hora, nos auxiliou na etapa de calibração do fotorreator com toda a disposição.

A todos que de alguma maneira estiveram presentes para nos auxiliar nesta pesquisa, direta ou indiretamente, o nosso “muito obrigada”!

*“Hasta la victoria, siempre!”*  
(Che Guevara)

(O nosso grito de guerra...)

## RESUMO

Na região metropolitana de São Paulo (RMSP), os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), originados por ações antrópicas, estão entre os principais poluentes que contribuem para a diminuição da qualidade do ar. Como suas emissões não podem ser mitigadas, uma forma de minorar a concentração do poluente no ar é através da fotocatalise heterogênea, que é um processo oxidativo avançado (POA). Utilizando-se um semicondutor, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o processo fotocatalítico é capaz de converter o  $\text{NO}_x$  em íons de nitrato, que são substâncias inócuas. Baseando-se nestas premissas, este trabalho avalia o grau de eficiência do  $\text{TiO}_2$  em película de revestimento de concretos na degradação de gases poluentes. Neste intento, foram moldadas placas de concreto simples, revestidas com argamassa de 5 e 10 mm de espessura, e com película de hidrofugante, impregnadas com três porcentagens de  $\text{TiO}_2$  (3, 6 e 10%). A partir destas variáveis, ensaios foram realizados num aparato de teste, que simula as condições reais de emissão, onde os gases poluentes passavam sobre a superfície da placa com revestimento fotocatalítico num recipiente confinado. A avaliação dos resultados foi realizada em tempo real por um analisador de gases disposto no final do sistema. À semelhança dos estudos já realizados, este processo mostra-se promissor na degradação de  $\text{NO}_x$ , de modo a elevar a qualidade do ar na RMSP.

Palavras-chave: Degradação de gases poluentes. Fotocatálise heterogênea. Dióxido de titânio.

## ABSTRACT

In the metropolitan area of São Paulo (MASP), the nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), caused by human activities, are among the main pollutants contributing to the decrease in air quality. As emissions cannot be mitigated, a manner to alleviate air pollution concentration is by heterogeneous photocatalysis, which is an advanced oxidation process (AOP). Using a semiconductor such as titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), the photocatalytic process is capable of converting  $\text{NO}_x$  into nitrate ions, which are innocuous substances. Based on these assumptions, this study evaluates the efficiency of pollutants degradation by a  $\text{TiO}_2$  coating on concrete. In this purpose, simple concrete slabs were molded, covered with 5 and 10 mm thick mortar and hydrofugant impregnated with three different percentages of  $\text{TiO}_2$  (3, 6 and 10%). From these variables, experiments were performed in a test apparatus that simulates the real emission conditions, where the pollutant gases passed over the surface of the concrete slabs with photocatalytic coating in a confined recipient. The results evaluation was done in real time by a gas analyzer disposed at the end of the system. Similarly to the existing studies, this process demonstrates to be promisor in the degradation of  $\text{NO}_x$ , capable to improve the air quality in the MASP.

Key-words: Pollutand degradation. Heterogeneous photocatalysis. Titanium dioxide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Gráfico 1	Evolução do número de dias de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar - RMSP (CETESB, 2012) .....	25
Quadro 1	Sistemas fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos (HUANG <i>et al.</i> , 1993 <i>apud</i> DANIEL, 2001).....	28
Figura 1	Estimativas de população, frota e emissão das fontes de poluição do ar no Estado de São Paul Funcionamento de um catalisador utilizado em automóveis (COSTA, 2002) .....	29
Figura 2	Bandas de valência e de condução de diversos tipos de condutores (CHOI, 2006).....	31
Figura 3	Fotoativação de TiO <sub>2</sub> através da radiação UV (FERREIRA, 2005).....	32
Figura 4	Espectro eletromagnético (DORNELLES, 2008) .....	33
Figura 5	Minério de ilmenita (BALTAR <i>et al.</i> , 2008) .....	35
Figura 6	Cristais de rutilo (LICCIULLI <i>et al.</i> , 2008).....	35
Figura 7	Minério de anatásio (LICCIULLI <i>et al.</i> , 2008).....	36
Figura 8	Fluxograma do processo de sulfatação (adaptado de DUPONT, 2005).....	37
Figura 9	Fluxograma do processo de cloretação (adaptado de DUPONT, 2005).....	38
Figura 10	Fluxograma genérico para os processos de acabamento de produtos intermediários da sulfatação e da cloretação (adaptado de DUPONT, 2005).....	38
Quadro 2	Aplicações da fotocatalise heterogênea com TiO <sub>2</sub> (traduzido de FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).....	42
Figura 11	Pesagem do cimento (a) e agregados utilizados neste estudo (b) (acervo próprio, 2013) .....	44
Figura 12	Mistura (a) e aspecto final do concreto (b) (acervo próprio, 2013).....	44
Figura 13	Determinação da massa específica (a) e moldagem dos corpos de prova (b) (acervo próprio, 2013) .....	45
Figura 14	Pesagem dos materiais: cimento (a), pedrisco (b), dióxido de titânio (c) e água (d) (acervo próprio, 2013) .....	46
Figura 15	Mistura da argamassa (a) e corpo de prova já revestido(b)(acervo próprio,2013)	46
Figura 16	Solução aquosa de TiO <sub>2</sub> (a) e corpo de prova já tratado com hidrofugante (b) (acervo próprio,2013) .....	47
Figura 17	Aparato de medição da atividade fotocatalítica (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).....	49

Figura 18	Analisador de gases utilizado neste estudo (acervo próprio, 2013) .....	50
Figura 19	Fotorreator utilizado nesta pesquisa (acervo próprio, 2013).....	50
Gráfico 2	Velocidade média do vento na RMSP durante a Operação Inverno da CETESB (maio a setembro) (CETESB, 2013).....	51
Gráfico 3	Umidade relativa do ar às 15h na Estação Mirante de Santana (maio a setembro) (CETESB, 2013).....	52
Gráfico 4	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa de referência (CP 0) (acervo próprio, 2013) .....	56
Gráfico 5	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 3 (acervo próprio, 2013).....	57
Gráfico 6	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 4 (acervo próprio, 2013).....	57
Gráfico 7	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 8 (acervo próprio, 2013).....	58
Gráfico 8	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 10 (acervo próprio, 2013).....	58
Gráfico 9	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 13 (acervo próprio, 2013).....	59
Gráfico 10	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 16 (acervo próprio, 2013).....	59
Gráfico 11	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 19 (acervo próprio, 2013).....	60
Gráfico 12	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 22 (acervo próprio, 2013).....	60
Gráfico 13	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 25 (acervo próprio, 2013).....	61
Gráfico 14	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 28 (acervo próprio, 2013).....	61
Gráfico 15	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 31 (acervo próprio, 2013).....	62
Gráfico 16	Ensaio de degradação de NO <sub>x</sub> para a placa CP 34 (acervo próprio, 2013).....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativas de população, frota e emissão das fontes de poluição do ar no Estado de São Paulo .....	24
Tabela 2 – Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA N°03, 28/06/90) .	26
Tabela 3 – Potencial de oxirredução de alguns agentes oxidantes .....	30
Tabela 4 – Resultados dos ensaios de caracterização do concreto .....	44
Tabela 5 – Identificação das placas utilizadas neste estudo.....	48
Tabela 6 – Dados da radiação global média na cidade de São Paulo (2008).....	53
Tabela 7 – Identificação das placas ensaiadas.....	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

·OH	Radical hidroxila
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CaTiO <sub>3</sub>	Perovskita
CdS	Sulfeto de cádmio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Gás acetileno
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Composto orgânico volátil
DQO	Demanda química de oxigênio
DPOC	Doença pulmonar obstrutiva crônica
DRC	Doença respiratória crônica
F <sup>-</sup>	Íon flúor
F <sub>2</sub>	Flúor
Fe <sup>2+</sup>	Ferro (cátion com dois elétrons na camada de valência)
Fe <sub>3+</sub>	Ferro (cátion com três elétrons na camada de valência)
FeO	Óxido ferroso
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenita
H <sup>+</sup>	Íon de hidrogênio (cátion)
H <sub>2</sub>	Gás hidrogênio
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Hidróxido hidratado (cátion)
HC	Hidrocarboneto
HO <sub>2</sub> ·	Radical hidroperoxila
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Hidroperoxila (ânion)
LEED	<i>Leadership in Energy and Environmental Design</i>

MnO <sub>2</sub>	Dióxido de manganês
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Permanganato (ânion)
MP	Material particulado
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tetróxido de dinitrogênio
NBR	Norma Brasileira
NO	Monóxido de nitrogênio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio
NO <sub>3</sub>	Óxido nítrico
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
O <sub>2</sub>	Óxigênio
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Íon de oxigênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
OH <sup>-</sup>	Hidróxido (ânion)
OMS	Organização Mundial da Saúde
POA	Processo oxidativo avançado
PROCONVE	Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de estanho
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre
SrTiO <sub>3</sub>	Titanato de estrôncio
TiCl <sub>4</sub>	Tetracloroeto de titânio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
US	Ultrassom
UV	Radiação ultravioleta
UV-A	Radiação ultravioleta A
ZnO	Óxido de zinco
ZrO <sub>2</sub>	Dióxido de zircônio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$h^+$	Lacuna
pH	Potencial hidrogênico
cm	Centímetro
°C	Graus Celsius
km	Quilometro
$h\nu$	Energia do fóton
$m^3$	Metro cúbico
$e^-$	Elétron
$E^\circ$ (NHE)	Eletrodo normal de hidrogênio
V	Volt
eV	Elétron-volt (unidade de medida de energia)
nm	Nanometro
$\lambda$	Comprimento de onda
$h_0$	Constante de Planck
s	Segundo
c	Velocidade da luz
h	Energia de ativação do $TiO_2$
$e_{bc}^-$	Elétron na banda de condução
$h_{bv}^+$	Lacuna na banda de valência
R	Substrato
$R^+$	Substrato oxidado
GHz	Giga hertz
MHz	Mega hertz
kHz	Quilohertz
$\mu m$	Micrometro
mm	Milímetro
m	Metro
L	Litro
kg	Quilograma
ppmv	Partes por milhão em volume
W	Watt
$m^2$	Metro quadrado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1	OBJETIVOS .....	17
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	17
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	17
1.2	JUSTIFICATIVA .....	17
1.3	METODOLOGIA .....	19
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	21
2.1	QUALIDADE DO AR E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	21
2.1.1	<b>Atmosfera</b> .....	21
2.1.2	<b>Poluição do ar</b> .....	22
2.1.2.1	Principais poluentes.....	22
2.1.2.2	Fontes de emissão.....	23
2.1.2.3	Efeitos .....	24
2.1.3	<b>Padrões da qualidade do ar</b> .....	26
2.1.4	<b>Legislação</b> .....	26
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) .....	27
2.2.1	<b>Fotocatálise heterogênea</b> .....	30
2.2.2	<b>Radiação solar (radiação eletromagnética)</b> .....	33
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	34
2.3.1	<b>Principais matérias primas para a produção de dióxido de titânio</b> .....	34
2.3.2	<b>Processos de produção do dióxido de titânio</b> .....	36
2.3.3	<b>Aplicações gerais do dióxido de titânio</b> .....	38
2.3.4	<b>Dióxido de titânio como fotocatalisador</b> .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	43
3.1	MOLDAGEM DAS PLACAS DE CONCRETO .....	43
3.2	REVESTIMENTO FOTOCATALÍTICO .....	45
3.3	CONTROLE DAS PEÇAS.....	47
3.4	EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	49
3.5	CONDIÇÕES DE ENSAIO.....	51
3.6	PROCEDIMENTO DE ENSAIO.....	54
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	56

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Dentre os diversos gases poluentes presentes na atmosfera, destacam-se os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) como contribuintes potenciais para a diminuição do padrão de qualidade do ar. De acordo com o relatório anual da qualidade do ar do Estado de São Paulo, emitido pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2011), o ozônio ( $\text{O}_3$ ) é o poluente que mais ultrapassou os padrões da qualidade do ar. Sem reduzir a emissão de seus precursores ( $\text{NO}_x$ ), não há como reverter este quadro.

Os óxidos de nitrogênio são um grupo de gases poluentes no qual estão compreendidos o monóxido de nitrogênio (NO), o dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ), o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e o tetróxido de dinitrogênio ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). A principal fonte emissora do  $\text{NO}_x$  é a queima de combustíveis fósseis e da biomassa (SIGNORETTI, 2008). Sendo assim, o tráfego é de grande contribuição para os elevados níveis de emissão atuais. Tendo esta problemática em vista, trabalhos como os de Melo (2011) e Beeldens (2008) vêm sendo desenvolvidos visando degradar estes gases, destacando-se o estudo da fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise é um processo eletroquímico que acelera as reações de oxirredução (MARANHÃO, 2009), cujo princípio físico de ocorrência é baseado na ativação de um semicondutor pela radiação ultra-violeta (UV), quando ocorre o deslocamento de elétrons da banda de valência para a banda condutora. A região existente entre essas bandas é denominada “*bandgap*”. A passagem de elétrons para a banda de condução e a lacuna ( $\text{h}^+$ ) formada na banda de valência originam pontos oxidantes e redutores, onde são gerados radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que possuem alto poder de oxidação, suficiente para degradar compostos orgânicos, dentre os quais se encontra o  $\text{NO}_x$  (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; BRITO; SILVA, 2012).

O produto da reação química envolvida na degradação dos óxidos de nitrogênio são íons de nitrato, que são removidos das superfícies pela água da chuva e podem ser absorvidos pelas plantas como nutrientes do crescimento (MELO *et al.*, 2011), sendo assim um processo de mecanismo simples. Em busca da eficiência ótima do processo, diversos semicondutores vêm sendo estudados, mas observa-se a predominância do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) nestes estudos.

Além de possuir elevado poder fotocatalítico, o  $\text{TiO}_2$  é estável, de obtenção fácil e barata, resistente a ataques químicos e possui baixa toxicidade (BALTAR *et al.*, 2008).

Este trabalho aborda a degradação dos óxidos de nitrogênio através da aplicação de dióxido de titânio em película de revestimento de concretos, pelo processo fotocatalítico.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar o grau de eficiência do  $\text{TiO}_2$  em película de revestimento de concretos na degradação de gases poluentes.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Determinar as propriedades e aplicações do  $\text{TiO}_2$ .

Estudar dados da qualidade do ar relativos à cidade de São Paulo, ao poluente  $\text{NO}_x$  e outros gases dos quais o  $\text{NO}_x$  é predecessor.

Avaliar as reações químicas envolvidas no processo de degradação do  $\text{NO}_x$ .

Investigar a degradação de  $\text{NO}_x$  pelo processo fotocatalítico, através da aplicação de película de  $\text{TiO}_2$ .

## 1.2 JUSTIFICATIVA

A poluição do ar é um assunto muito abordado por se tratar de um problema complexo e de interferência direta na saúde dos cidadãos, na qualidade de vida e no meio ambiente. A contaminação por gases poluentes pode causar, entre outros problemas, a chuva ácida, concentração de ozônio ao nível do solo e problemas respiratórios (MELO *et al.*, 2011).

A chuva ácida é composta por dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) que, em contato com o vapor d'água presente na atmosfera, geram reações químicas que resultam em ácido sulfúrico e nítrico, reduzindo o pH da chuva (NOGUEIRA, 2010). Diversos microrganismos são muito sensíveis à acidez e sua degradação desestabiliza a cadeia alimentar, potencializando a diminuição da biodiversidade. A presença de nitrogênio na água, por sua vez, contribui para o crescimento de algas que, na ocasião de sua mortalidade, são degradadas por bactérias que consomem o oxigênio da água, causando a morte de peixes, corais e moluscos, fenômeno conhecido como eutrofização. A chuva ácida carrega os

nutrientes necessários ao desenvolvimento das árvores, porém, de modo imediato e mais direto, pode retardar o crescimento das mesmas e, por seu poder corrosivo, deteriora também esculturas, monumentos e a pintura de automóveis. Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) presentes, reagindo com os compostos orgânicos voláteis (COVs), resultam na formação de ozônio no nível do solo (HOWSTUFFWORKS, 2007).

No ciclo conhecido como ozônio-oxigênio é gerada uma maior absorção de raios ultravioleta, que causam diversos tipos de cânceres e, em altas concentrações, metamorfoses gênicas (PINHO; CEDRAZ, 2011). O ozônio pode causar também complicações respiratórias e a destruição de plantas e tecidos (BRASIL, 2010), por ser forte oxidante celular.

Dentre os problemas respiratórios, pode-se destacar as doenças respiratórias crônicas (DRC), que são: asma, doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), rinite alérgica e tosse crônica. A poluição é um dos fatores preponderantes entre as causas dessas doenças e sua exposição gera agravos ao tratamento das mesmas (BRASIL, 2010). Para melhorar a qualidade de vida da população, é necessário que essas doenças sejam controladas e, para isso, a redução da emissão dos gases poluentes é essencial.

Tendo essa problemática em vista, medidas são tomadas por parte do setor público, como por exemplo a criação do rodízio para automóveis. Segundo Melo *et al.* (2011), esta medida ainda não foi suficiente para se alcançar o nível de qualidade do ar exigido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) e pela legislação atual. Com isso, trabalhos como os de Maggos *et al.* (2008) e Rochetto (2012) vêm sendo desenvolvidos visando à degradação de gases poluentes, dentre os quais salienta-se o estudo do processo fotocatalítico.

O processo fotocatalítico torna as superfícies capazes de degradar o  $\text{NO}_x$ . Estudos mostram que, com a fotocatalise, é possível reduzir em até 80% o teor de  $\text{NO}_x$  no ar (MAGGOS *et al.*, 2008). Por se tratar de um grupo de gases que também contribuem com o efeito estufa, a redução de suas emissões é incentivada no estado de São Paulo, por meio do decreto nº 52.469 (SÃO PAULO, 2007), que regulamenta a concessão de créditos às indústrias que contribuírem para a diminuição de sua concentração no ar. Guerrini (2010) ressalta que, por ser uma prática sustentável, é possível obter pontos a mais na certificação *Leadership in Energy and Environmental Design* (LEED), na categoria *New Construction and Major Renovation*. Além de degradar gases poluentes, a fotocatalise contribui com outras finalidades.

O processo também é capaz de tornar as superfícies autolimpantes, reduzindo a frequência de limpezas, com grandes impactos nos custos de manutenção (MARANHÃO;

LOH; JOHN, 2008). Buscando o maior rendimento, diferentes materiais com propriedades fotocatalíticas são estudados.

Dentre eles, o dióxido de titânio é o mais abundante, de fácil obtenção, menor custo e menor toxicidade, como discutido anteriormente. Por estas razões, este trabalho procura avaliar o grau de eficiência do  $\text{TiO}_2$  em película de revestimento de concretos para a degradação de gases poluentes.

### 1.3 METODOLOGIA

Para a obtenção dos aportes necessários à realização deste trabalho, foram utilizadas pesquisa bibliográfica, pesquisa documental e pesquisa experimental.

Obteve-se a fundamentação teórica a partir de pesquisa bibliográfica. Foram levantadas as propriedades e aplicações do  $\text{TiO}_2$ , as reações químicas envolvidas no processo fotocatalítico de degradação dos óxidos de nitrogênio e as consequências da presença do  $\text{NO}_x$  na qualidade do ar.

Os dados da qualidade do ar e sua interferência na saúde da população e do meio ambiente foram obtidos através de pesquisa documental em relatórios emitidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo e pelo Ministério da Saúde, tomando como referência a cidade de São Paulo. Os resultados decorrentes da pesquisa documental foram comparados àqueles expostos na literatura analisada.

Através da pesquisa experimental, foi realizada a medida da eficiência do processo fotocatalítico. Para instituir condições experimentais próximas às reais e quantificar a degradação de gases poluentes, foi elaborado um fotorreator, que contém:

- a) sistema de gases, responsável pelo controle e transporte de gases até o fotorreator. Acontece o controle da concentração e da taxa de fluxo do  $\text{NO}_x$ ;
- b) célula do fotorreator, onde os corpos de prova são submetidos à radiação UV-A. Na célula, realiza-se o controle da intensidade luminosa e da umidade relativa;
- c) analisador de gases, onde ocorre a aquisição de dados.

Para a realização dos testes, foram moldados corpos de prova prismáticos de concreto medindo  $30 \times 30 \times 3,5 \text{ cm}^3$ , revestidos por película fotocatalítica. A moldagem e cura dos corpos de prova são regulamentadas pela ABNT NBR 5738:2003. Utilizou-se cimento Portland CP-II-F-32, normalizado pela ABNT NBR 11578:1991. Para a película, foram testadas diferentes espessuras, diferentes valores incorporados de  $\text{TiO}_2$  na forma de rutilo e presença ou ausência de hidrofugante acompanhado por emulsão aquosa de  $\text{TiO}_2$ .

Os ensaios foram executados no Laboratório de Química da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

A análise das conclusões obtidas torna possível avaliar o grau de eficiência do dióxido de titânio aplicado em películas de revestimento de concretos para a degradação de gases poluentes.

#### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco seções.

A Seção 1 apresenta a Introdução, que é composta pelos seguintes itens: texto de conceituação e caracterização do tema; Objetivos; Justificativa e Metodologia.

Seção 2 apresenta uma revisão da literatura, discorrendo sobre a qualidade do ar e a poluição atmosférica, o processo fotocatalítico, o uso do  $\text{TiO}_2$  neste processo e as diferentes aplicações da fotocatalise e seus resultados.

A Seção 3 aborda o estudo experimental através do qual foram obtidos resultados referentes à eficiência do processo fotocatalítico. A análise envolveu películas de revestimento com diferentes espessuras e teores de  $\text{TiO}_2$  incorporado e presença ou ausência de hidrofugante, acompanhado por emulsão aquosa de  $\text{TiO}_2$ .

A Seção 4 analisa a eficiência do  $\text{TiO}_2$  na degradação de gases poluentes, confrontando os resultados obtidos na pesquisa prática com os das pesquisas correlatas.

A Seção 5 relata as conclusões do trabalho e indica algumas recomendações para pesquisas futuras.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Primeira etapa deste trabalho, a revisão da literatura abrangeu a qualidade do ar e a poluição atmosférica, os processos oxidativos avançados e o dióxido de titânio.

### 2.1 QUALIDADE DO AR E POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

O panorama global de desenvolvimento conhecido hoje só pôde ser atingido devido aos progressos tecnológicos e econômicos do homem; porém, as consequências desenfreadas dessa evolução mostram que os ecossistemas da Terra foram danificados e a qualidade do ar foi um dos fatores que mais atraiu a atenção, pelos níveis críticos e visíveis que atingiu.

Como a poluição provém de fontes estacionárias (indústrias) e móveis, ou seja, fontes que não cessarão, é de suma importância o desenvolvimento de métodos para a redução de gases poluentes e sistemas purificadores de ar.

Conforme a Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/90, poluente atmosférico é:

[...] qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, a fauna e a flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade.

#### 2.1.1 Atmosfera

A atmosfera é uma camada de campo de radiação, gases e material particulado que envolve a Terra e se estende por uma espessura de centenas de quilômetros, com uma mistura de gases que varia com a altitude mas apresenta predominantemente o nitrogênio (N<sub>2</sub>) e o oxigênio (O<sub>2</sub>). Ela é dividida em cinco camadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (DIAS; ANDRADE-NETO; MILTÃO, 2007).

Segundo Ferling (2008), a troposfera é a camada mais próxima da superfície terrestre, com temperaturas entre 10°C e -60 °C, com 10 km de altitude, sendo que, nos primeiros 3 km (camada de mistura), ocorre a maior parte das reações físico-químicas, essenciais para a formação de vários gases, incluindo poluentes.

## 2.1.2 Poluição do ar

Os poluentes são usualmente classificados em dois tipos: os primários, emitidos diretamente pela fonte de emissão, e os secundários, formados na atmosfera por meio de reações químicas entre poluentes e constituintes naturais da atmosfera (CETESB, 2012). Para Galvão Filho (1989), a transformação para poluente secundário pode mudar o nível de agressão do componente.

### 2.1.2.1 Principais poluentes

Os principais indicadores da qualidade de ar são baseados em poluentes específicos, por apresentarem maior frequência de ocorrência e devido aos efeitos danosos que causam ao meio ambiente. São eles:

- a) Material particulado total em suspensão, fumaça e partículas inaláveis: representam o material sólido, como poeira, pó e fuligem. São responsáveis pelo incômodo e irritação no nariz e garganta, facilitam a instalação de doenças como gripe e causam danos às partes internas do aparelho respiratório (AMARAL E PIUBELI, 2003);
- b) Dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ): obtido pela queima de combustíveis que contêm enxofre, como óleo diesel e gasolina. É um dos principais causadores de chuva ácida e contribuinte para a diminuição de visibilidade atmosférica. (CETESB, 2012);
- c) Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ): gás incolor e inodoro formado no processo de combustão de fontes móveis e estacionárias (CETESB, 2012). No organismo humano, pode causar desoxigenação e até morte;
- d) Ozônio ( $\text{O}_3$ ): é um gás invisível altamente reativo, formado pelo complexo processo de oxidação de compostos orgânicos voláteis (COV) pelo radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), pela presença de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e interação com a radiação  $h\nu$  que chega à troposfera (FERLING, 2008). Amaral e Piubeli (2003) ressaltam que o ozônio presente nas altas camadas da atmosfera oferece proteção contra a radiação solar e, apenas quando próximo ao solo se comporta como poluente, causando irritação nos olhos, redução na capacidade pulmonar, agravamento de doenças respiratórias, interferência na fotossíntese e danos às obras de arte e estruturas metálicas;

- e) Dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ): formado pela reação do óxido de nitrogênio e do oxigênio reativo. Provoca irritação na mucosa do nariz, danos severos aos pulmões e converte-se em chuva ácida (AMARAL E PIUBELI, 2003).

Os poluentes descritos são usados como parâmetro de medição da qualidade do ar, mas é importante ressaltar que as condições climáticas também influenciam na composição da atmosfera. Os ventos, chuvas, temperatura e correntes de ar podem dispersar os poluentes ou formar poluentes secundários (GALVÃO FILHO, 1989).

Na camada de mistura já mencionada há transporte vertical e horizontal de partículas, assim se conclui que a formação de poluentes como o ozônio não ocorre somente próximo à fonte de emissão dos gases primários. Para Ferling (2008), esta informação é relevante para a escolha de ações efetivas de redução das emissões de gases.

#### 2.1.2.2 Fontes de emissão

A principal fonte de poluição é a combustão incompleta de combustíveis fósseis, usados para fins de transporte, aquecimento e produção industrial. Em menor intensidade há a vaporização, atrito, reações químicas e fontes naturais, como polinização e vulcões (GALVÃO FILHO, 1989).

Segundo o Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2012), a região metropolitana de São Paulo tem a maior frota automotiva do país. A Tabela 1 apresenta as emissões relativas às diferentes fontes emissoras para cada poluente. Observa-se que as fontes móveis são os maiores veículos de emissão de poluentes.

**Tabela 1 - Estimativas de população, frota e emissão das fontes de poluição do ar no estado de São Paulo.**

Vocacional	UGRHI	Locais com monitoramento automático			Emissão (1000 t/ano)					
		Município	População	Frota	Fontes	CO	HC	NO <sub>x</sub>	MP	SO <sub>x</sub>
Industrial	2	Jacareí	214.223	61.214	Fixa (9 ind.)	0,12	0,02	4,65	1,28	1,34
					Móvel	1,75	0,34	1,32	0,03	nd
		São José dos Campos	643.603	217.478	Fixa (5 ind.)	1,30	5,72	5,22	0,40	6,83
					Móvel	6,12	1,16	2,38	0,05	nd
	5	Região Metropolitana de Campinas	2.866.453	1.101.575	Fixa (36 ind.)	2,61	6,39	9,78	1,97	13,54
					Base de combustível líquido (12 emprend.)	--	2,30	--	--	--
					Móvel	29,28	5,68	15,26	0,36	0,68
		Jundiaí	377.183	168.123	Fixa (2 ind.)	< 0,01	< 0,01	0,17	< 0,01	0,04
					Móvel	4,86	0,94	3,05	0,07	nd
		Piracicaba	369.919	143.456	Fixa (5 ind.)	0,06	< 0,01	0,69	0,71	< 0,01
	Móvel				4,23	0,81	2,20	0,06	nd	
	6	Região Metropolitana de São Paulo	19.956.590	6.728.161	Fixa (n° indústrias)	4,18 (62)	4,7 (121)	15,43 (161)	3,06 (198)	5,59 (146)
					Base de combustível líquido (18 emprend.)	--	3,40	--	--	--
					Móvel	133,78	26,75	61,20	1,40	3,25

(Fonte: adaptado de CETESB, 2012)

### 2.1.2.3 Efeitos

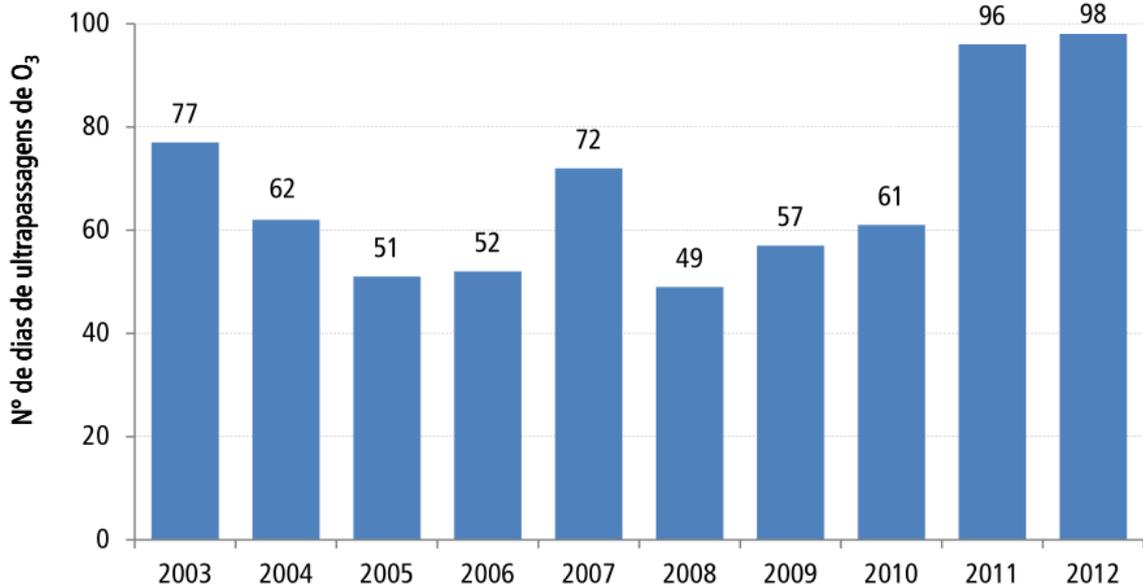
Estima-se que a taxa de mortalidade devida à poluição do ar varia de 0,1% a 10% nos Estados Unidos, dado que evidencia a seriedade da poluição exagerada nos centros urbanos (GALVÃO FILHO, 1989).

As partículas maiores danificam o trato respiratório, aumentando e engrossando o muco e entupindo as vias respiratórias, enquanto as partículas menores e os gases são carregados até o pulmão, dificultando a respiração. Assim, a poluição está associada com doenças respiratórias crônicas que podem acarretar efeitos irreversíveis, como asma brônquica e enfisema pulmonar. Como consequência dos problemas no sistema respiratório, o sistema circulatório também fica sobrecarregado por ter que compensar a troca completa de gases no sangue, causando stress ao coração.

Outros sintomas menos graves, porém mais comuns, são: lacrimejamento dos olhos, visão embaçada, tontura, dor de cabeça, irritação na garganta e diminuição no desempenho corporal.

O ozônio é o principal responsável por esses efeitos, visto que é o poluente que, na região metropolitana de São Paulo, mais excede os padrões de qualidade do ar. De acordo com o Gráfico 1, no ano de 2012 foram 98 dias com excedência.

**Gráfico 1 - Evolução do número de dias de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar – RMSP.**



Base: Todas as estações fixas, mais as móveis Horto-Florestal e Itaquera.

(Fonte: CETESB, 2012)

A formação de ozônio só é possível na presença de hidrocarbonetos, radiação solar e óxidos de nitrogênio, motivo pelo qual este estudo focaliza a degradação de NO<sub>x</sub>.

Outros efeitos da poluição atmosférica de interesse para este estudo são:

- a) Na vegetação: para Galvão Filho (1989), os poluentes que penetram pelos poros das plantas afetam a agricultura, diminuindo o valor final do produto, pois a qualidade é reduzida e o custo de produção aumenta com os gastos com fertilizantes, irrigação, entre outros;
- b) Nos materiais: os sinais de deterioração são visíveis nas construções, como orrosão e escurecimento do metal, quebra de borrachas e plásticos, descoloração e até erosão são efeitos da poluição do ar;
- c) No clima: os efeitos na atmosfera são aparentes e de elevada preocupação, sendo eles: redução na visibilidade, formação de neblinas, radiação urbana, efeito estufa e chuvas ácidas. Segundo Galvão Filho (1989), a coloração cinza amarronzada vista no horizonte de São Paulo é resultado da presença do dióxido de nitrogênio emitido pelas fontes móveis, que se espalha por uma área extensa coberta por névoa, incluindo áreas rurais, pois este resíduo é de difícil remoção sem a presença de chuvas.

### 2.1.3 Padrões de qualidade do ar

De acordo com a Resolução CONAMA N° 03 de 28/06/1990, os padrões de qualidade do ar, assim como os poluentes, também podem ser classificados em primários e secundários. Os padrões primários são as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, afetam a saúde da população e os padrões secundários são as concentrações de poluentes abaixo dos quais se espera o mínimo efeito sobre a saúde da população, podendo ser compreendidos como os níveis desejados de concentração de poluentes.

Os padrões nacionais estabelecidos pela Resolução N° 03 do CONAMA estão apresentados na Tabela 2, onde se observa que o ozônio possui o mesmo valor para padrão primário e secundário.

**Tabela 2 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA N° 03, de 28/06/1990).**

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário µg/m <sup>3</sup>	Padrão Secundário µg/m <sup>3</sup>	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 horas <sup>1</sup>	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA <sup>2</sup>	80	60	
partículas inaláveis	24 horas <sup>1</sup>	150	150	separação inercial/filtração
	MAA <sup>3</sup>	50	50	
fumaça	24 horas <sup>1</sup>	150	100	refletância
	MAA <sup>3</sup>	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas <sup>1</sup>	365	100	pararosanilina
	MAA <sup>3</sup>	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	quimiluminescência
	MAA <sup>3</sup>	100	100	
monóxido de carbono	1 hora <sup>1</sup>	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas <sup>1</sup>	10.000	10.000	
		9 ppm	9 ppm	
ozônio	1 hora <sup>1</sup>	160	160	quimiluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

2 - Média geométrica anual.

3 - Média aritmética anual.

(Fonte: CETESB, 2012)

### 2.1.4 Legislação

No Brasil, há dois programas para redução da emissão de gases criados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Programa Nacional de Controle da

Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) e Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), que objetivam reduzir as emissões de poluentes por fontes móveis e contribuir para a gestão ambiental e desenvolvimento socioeconômico do país, respectivamente.

Em 23 de abril de 2013, foi publicado o decreto de lei 59.113, no Diário Oficial do Estado de São Paulo, que prevê a necessidade de elaboração de um plano de controle de fontes fixas e móveis. Segundo a nota oficial da CETESB (2013),

Os novos padrões, já em vigor, possuem metas intermediárias a serem cumpridas, até chegar ao padrão ideal. Há ainda questões relativas ao licenciamento ambiental com necessidade de compensação para os geradores mais significativos, obrigatoriedade de publicidade dos principais empreendimentos poluidores e metas de redução de emissões aplicadas nas regiões mais críticas.

A atualização dos padrões de qualidade é uma vitória importante rumo à melhoria do ar que respiramos em São Paulo. Os padrões atuais tem mais de 20 anos e estavam até três vezes menos rígidos do que os estabelecidos pela OMS em 2005. Pelos padrões usados hoje na CETESB, a qualidade aceitável de poeira (material particulado) que os paulistanos respiram num dia é de 150 microgramas por metro cúbico.

De acordo com o novo decreto, as mudanças serão progressivas, em três etapas. Imediatamente será aplicada a meta 1, que é de até 120 microgramas/m<sup>3</sup> para o material particulado. E após este período, a partir de análises da situação, a agência definirá quando entrará em vigor as metas mais rígidas. Novos padrões também foram estabelecidos para dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozônio, material particulado 2,5 e chumbo, com padrões mais rigorosos para se estabelecer a qualidade do ar no Estado.

## 2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Na década de 70 do século XX, o desenvolvimento de pesquisas com a intenção de gerar combustíveis mais baratos a partir da transformação da energia solar em energia química, utilizando-se de células eletroquímicas, originou o processo da fotocatalise heterogênea, que é um processo oxidativo avançado (POA) (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Os POAs têm recebido grande destaque por possuírem a capacidade de converter poluentes em espécies químicas inofensivas, sendo de grande interesse como processo alternativo de purificação do ar e da água, inclusive no quesito de desinfecção (ASSALIN *et al.*, 2000).

São capazes de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos complexos, sendo o produto transformado de fácil degradação biológica. Consiste na geração

de radicais livres hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), através de reações fotocatalisadas, que possuem a capacidade de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (FERREIRA, 2005).

Segundo Jardim e Teixeira (2004), estes processos podem ser divididos em:

- a) sistemas homogêneos: inexistência da presença de catalisadores na forma sólida, com a degradação do poluente feita através da fotólise direta com ultravioleta (UV), que possui uma eficácia muito baixa quando comparada com processos que envolvem a geração de radicais hidroxila e, por esse motivo, é estudado em conjunto com outros componentes no processo de oxidação. Quando realizado com a geração de radicais hidroxila, que possuem alto poder oxidante, vida curta e são responsáveis pela ocorrência da oxidação dos componentes orgânicos, esse processo se torna mais eficiente. Essa geração é decorrente da presença de oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ozônio, em combinação com irradiação ou não;
- b) sistemas heterogêneos: diferem dos homogêneos pela presença de catalisadores semicondutores, que aumentam a velocidade das reações para que seja atingido o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. Estes semicondutores possuem uma descontinuidade de energia entre suas bandas de condução (BC) e valência (BV), que é superada, em algumas condições, pelos elétrons, promovidos da BV para a BC. Este processo gera um par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), gerando assim condutividade elétrica.

O Quadro 1, a seguir, apresenta os sistemas fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos e os principais componentes envolvidos.

**Quadro 1 – Sistemas fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos [continua].**

<b>Sistemas homogêneos</b>	Com irradiação	$\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Feixe de elétrons Ultra-som (US) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ $\text{UV}/\text{US}$
	Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+$ (Fenton)

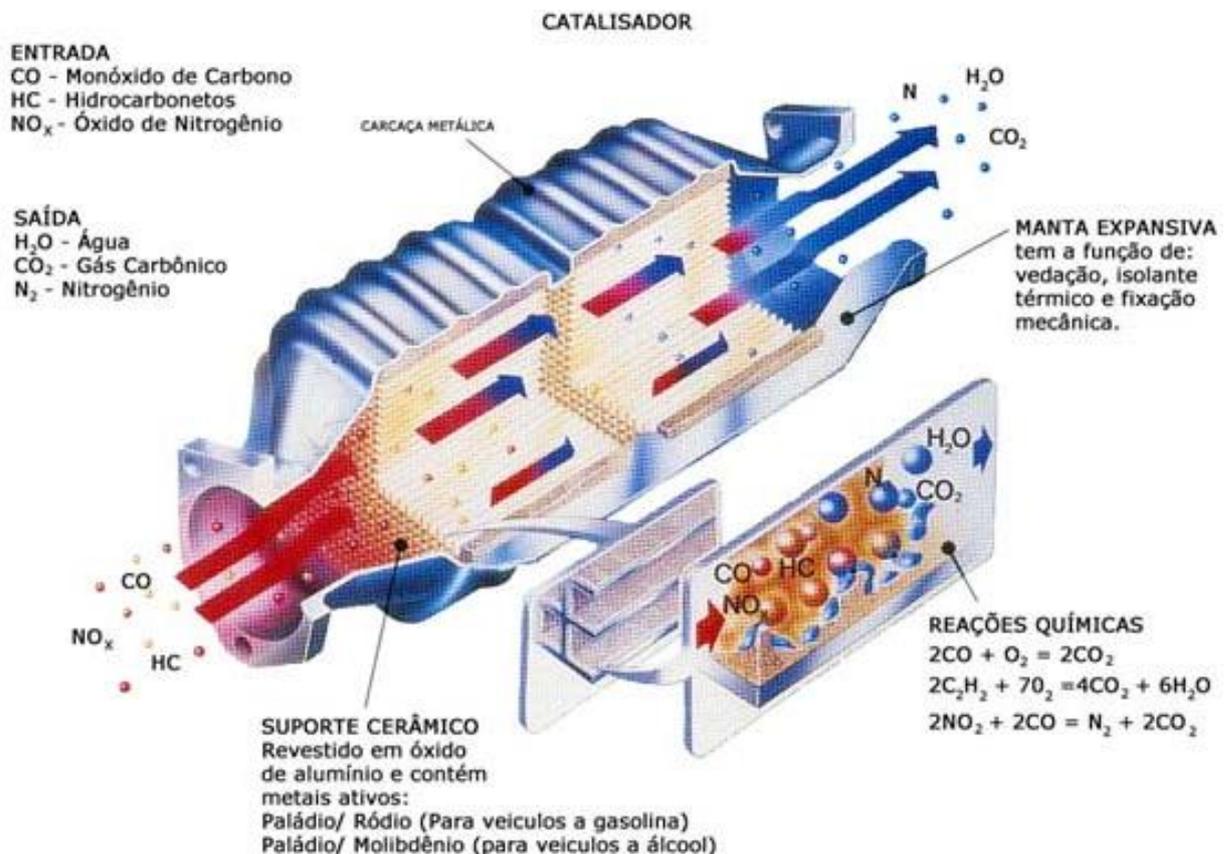
**Quadro 1 – Sistemas fotocatalíticos homogêneos e heterogêneos [conclusão].**

<b>Sistemas heterogêneos</b>	Com irradiação	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	Sem irradiação	Eletro-Fenton

(Fonte: HUANG *et al.*, 1993 *apud* DANIEL, 2001)

Segundo Nice (2000) e Costa (2002), um exemplo de sistemas homogêneos bastante difundido é a utilização de catalisadores nos carros. O catalisador localiza-se no sistema de escapamento, depois do coletor de gases de escape e próximo ao motor, para o melhor aproveitamento da temperatura decorrente da combustão. Constitui-se de uma colmeia cerâmica revestida por óxido de alumínio e metais ativos, que, em contato com as moléculas de gases poluentes, promovem reações químicas que resultam na transformação desses gases em substâncias inócuas.

O funcionamento de um catalisador pode ser observado na Figura 1.

**Figura 1 – Funcionamento de um catalisador utilizado em automóveis.**

(Fonte: COSTA, 2002)

No processo fotocatalítico, a formação do radical hidroxila é de suma importância, pois o mesmo funciona como principal agente oxidante (ASSALIN *et al.*, 2000), devido a seu grande potencial de redução, como se observa na Tabela 3.

**Tabela 3 – Potencial de oxirredução de alguns agentes oxidantes.**

Reação redox	E° (NHE), Volt (25 °C)
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,8
<b><math>OH\cdot + H^+ + e^- = H_2O</math></b>	<b>2,33</b>
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_3O_2^+$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,68

(Fonte: modificado de HUANG *et al.*, 1993 *apud* DANIEL, 2001)

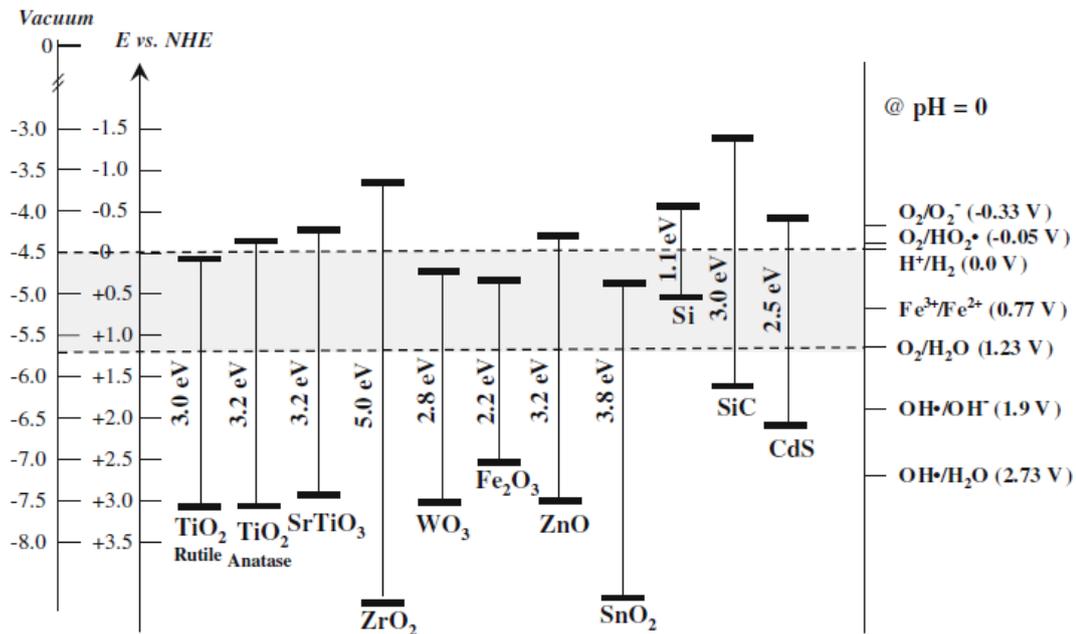
### 2.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Na década de 70 do século XX, o desenvolvimento de pesquisas com a intenção de gerar combustíveis mais baratos a partir da transformação da energia solar em energia química, utilizando-se de células eletroquímicas, originou o processo da fotocatálise heterogênea.

Este processo envolve a ativação de um semicondutor por meio de luz artificial ou solar. A região entre as bandas de valência e bandas de condução de um semicondutor é denominada *bandgap*, ou seja, lacuna entre as bandas. Os fótons com energia superior à energia da *bandgap* são absorvidos, e um elétron da banda de valência é então promovido para a banda de condução, gerando, assim, uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Segundo Choi (2006), os potenciais gerados por essas lacunas são da ordem de +2,0V a 3,5V (dependendo do semicondutor e do pH), sendo positivamente suficientes para gerarem radicais  $\cdot OH$  a partir de moléculas de água presentes na superfície do semicondutor envolvido, que são altamente oxidantes, conforme abordado anteriormente (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A Figura 2 apresenta os potenciais gerados pelas lacunas nas bandas de valência e condução de alguns condutores.

**Figura 2 – Bandas de valência e de condução de diversos tipos de condutores.**



(Fonte: CHOI, 2006)

Nos últimos anos, o interesse na fotocatalise heterogênea tem crescido, sendo este processo utilizado em pesquisas voltadas à remoção das concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas de sistemas de fase aquosa ou de gás no campo da despoluição, tratamento da água potável, industrial e aplicações de saúde. Neste contexto, o dióxido de titânio tem sido largamente utilizado, devido à sua capacidade de oxidar substratos orgânicos e inorgânicos presentes no ar e na água, através de processos de oxirredução. (IBHANDON; FITZPATRICK, 2013).

A energia necessária à ativação do  $\text{TiO}_2$  é da ordem de 3,2eV, correspondente a um comprimento de onda menor que 387 nm, como se observa na Equação 2.1 (CHENG *et al.*, 1997 *apud* FERREIRA, 2005).

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h_0} \quad (2.1)$$

Sendo:

$\lambda$  = comprimento de onda (nm);

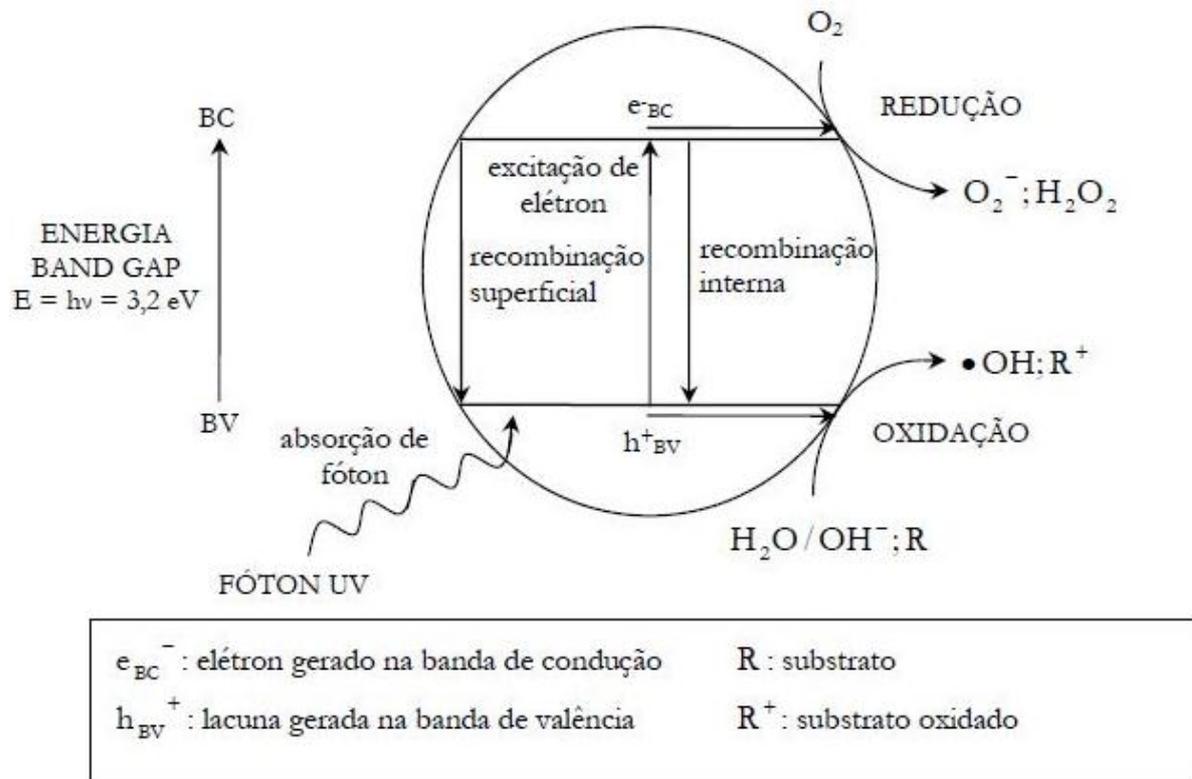
$h_0$  = constante de Planck =  $4,136 \times 10^{-15}$  (eV.s)

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

$h$  = energia de ativação do  $\text{TiO}_2$  = 3,2 (eV)

O esquema ilustrativo da fotoativação do  $\text{TiO}_2$  pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 – Fotoativação de TiO<sub>2</sub> através da radiação UV.



(Fonte: FERREIRA, 2005)

A seguir estão apresentadas as equações das reações envolvidas na fotocatalise heterogênea, utilizando-se como condutor o TiO<sub>2</sub> (DANIEL, 2001).

Fotoativação do semiconductor:



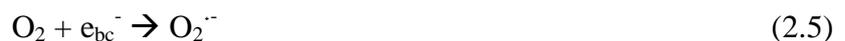
Reação entre a lacuna gerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH<sup>-</sup> na superfície da partícula do TiO<sub>2</sub>:



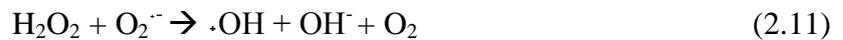
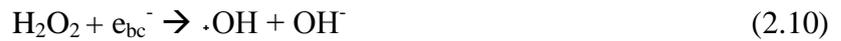
Formação de íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:

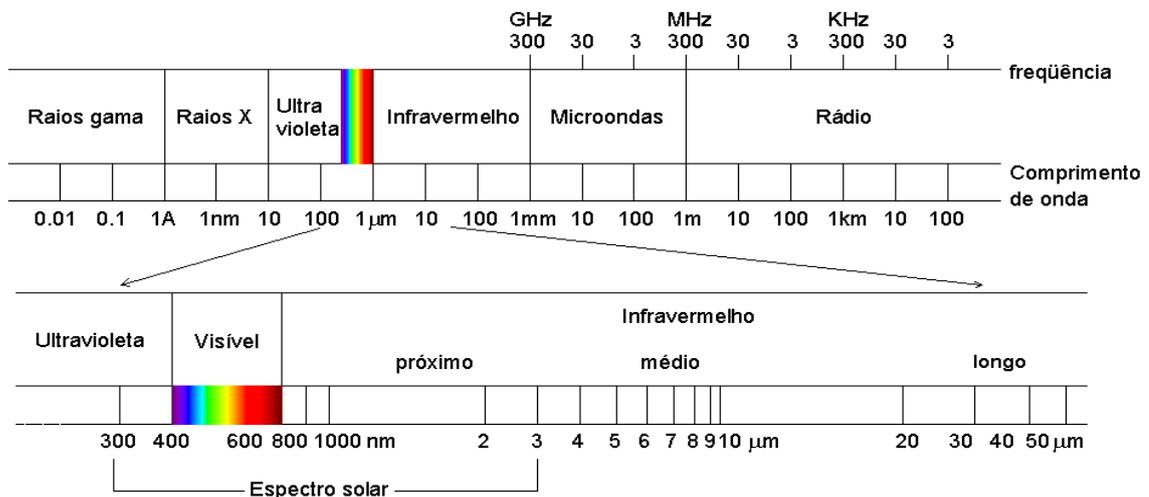


A fotocatalise heterogênea se destaca sobre os processos de desinfecção pelo fato de possuir uma ampla faixa de compostos orgânicos a serem oxidados, eliminar a adição de oxidantes de origem química, o catalisador ser reutilizável, o processo ser de baixo custo e utilizar a radiação de origem solar como ativador do catalisador.

## 2.2.2 Radiação solar (radiação eletromagnética)

Estudos realizados por Dornelles (2008) apontam que a radiação eletromagnética se transmite livremente pelo espaço. A luz visível e o calor são as formas de radiação sentidas pelo homem, mas são também encontradas em outras configurações, como se observa na Figura 4.

**Figura 4 – Espectro eletromagnético.**



(Fonte: DORNELLES, 2008)

Segundo Santos (2007), é possível afirmar que, da energia emitida do sol, 7% são radiação ultravioleta (comprimento de onda menor que 400nm), estando assim fora do espectro visível de energia. Esta se divide em três intervalos, denominados A, B e C, de acordo com seus efeitos fotobiológicos e capacidade de absorção pelo ozônio e oxigênio.

Conforme abordado anteriormente, a energia necessária à ativação do  $\text{TiO}_2$  é da ordem de 3,2 eV, correspondente a um comprimento de onda menor que 387 nm. Portanto,

a radiação UV a ser utilizada deve ser a UV-A, pois sua absorção pelo O<sub>3</sub> estratosférico é de pequena intensidade e seu intervalo espectral é favorável à exigência de energia imposta pelo TiO<sub>2</sub>.

## 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

A descoberta do titânio ocorreu em 1791, quando William Gregor realizava experiências de tratamento da ilmenita com os ácidos sulfúrico e clorídrico. Trata-se de um metal pouco reativo em temperatura ambiente, mas que forma compostos estáveis, duros e capazes de manter suas propriedades físico-químicas quando aquecido. O titânio, além de ser o nono elemento mais abundante da crosta terrestre, é leve, possui elevada resistência mecânica e à corrosão, é um metal inerte, não tóxico e estável quimicamente. É encontrado principalmente em combinações com ferro e oxigênio (BALTAR *et al.*, 2008).

O titânio possui aplicações nas indústrias metalúrgica, química, elétrica, cerâmica, entre outras (FROES, 1987 *apud* BALTAR *et al.*, 2008). É matéria-prima para a fabricação de vidros iridescentes, cerâmicas especiais e ferramentas de corte à base de carbonetos. É utilizado em revestimentos de eletrodos para solda elétrica, próteses ortopédicas e implantes dentários. Em sua forma metálica, é utilizado principalmente pelas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais, na fabricação de motores, veículos espaciais e na estrutura de aviões (BALTAR *et al.*, 2008). Maia (2001) ressalta que cerca de 96% dos concentrados dos minerais de titânio produzidos no mundo são utilizados na produção de pigmentos de dióxido de titânio.

O dióxido de titânio começou a ser usado na indústria de tintas, em 1929 (COHEN, 2004 *apud* LACEY; SCHIRMER, 2008). Trata-se de um pó branco ultrafino, cujo tamanho das partículas varia de 50 a 100 nm (CANDAL *et al.*, 2001). É um pigmento estável, não tóxico, resistente à mudança de cor, com ótimo poder de cobertura e grande capacidade de dispersão, reflexão e refração da luz visível, além de pouca absorção em toda a faixa do espectro de luz visível. É empregado para dar alvura, luminosidade e opacidade a diversos produtos (BALTAR *et al.*, 2008).

### 2.3.1 Principais matérias primas para a produção de dióxido de titânio

Maia (2011) destaca em seu trabalho os óxidos de titânio com maior interesse econômico, também matérias primas para a produção de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), conforme

apresentados a seguir.

- a) ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ): é o mineral de titânio mais abundante. Possui cor preta, brilho metálico a submetálico, é opaco e cristaliza no sistema hexagonal. Em sua composição teórica, apresenta 53 % de  $\text{TiO}_2$  e 47% de óxidos ferrosos ( $\text{FeO}$ ). Pode apresentar-se junto a pequenas quantidades de magnésio e manganês (MAIA, 2001). A Figura 5 apresenta esquematicamente o minério ilmenita.

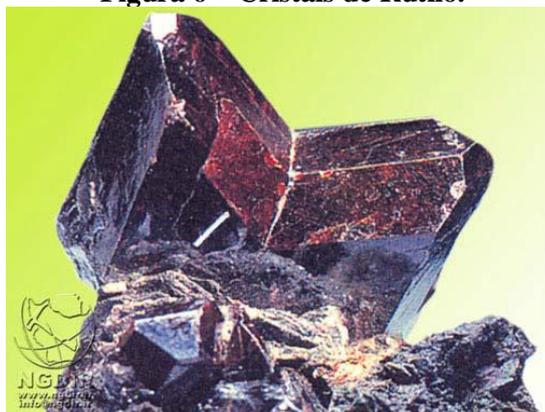
**Figura 5 – Minério de ilmenita.**



(Fonte: BALTAR *et al.*, 2008)

- b) rutilo ( $\text{TiO}_2$ ): é o mais valorizado entre os minerais de titânio, por sua pureza e elevado teor de titânio em sua composição. Pode se apresentar em cores desde marrom avermelhado a vermelho escuro, pode ser transparente, translúcido ou opaco, possui brilho adamantino a submetálico e cristaliza-se no sistema tetragonal (BALTAR *et al.*, 2008). Rutilo sintético também pode ser obtido do minério de ilmenita, extraído-se o ferro e mantendo a forma da partícula (CANDAL *et al.*, 2001). O rutilo é a forma cristalina mais estável de dióxido de titânio, e também a mais utilizada industrialmente (LICCIULLI *et al.*, 2008), e está representado na Figura 4.

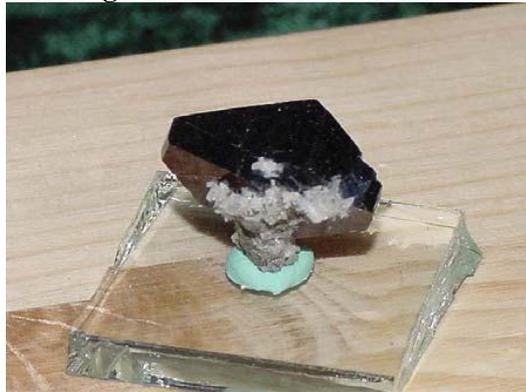
**Figura 6 – Cristais de Rutilo.**



(Fonte: LICCIULLI *et al.*, 2008)

- c) anatásio ( $\text{TiO}_2$ ): decorre da alteração do rutilo e da brookita. Apresenta diversas colorações, sendo predominante a castanha, quando em seu estado natural. Cristaliza-se no sistema tetragonal e contém 98,4 a 99,8% de dióxido de titânio em sua composição (MAIA, 2001). O Brasil possui os depósitos de anatásio mais ricos do mundo (CANDAL *et al.*, 2001). O minério de anatásio está representado na Figura 7.

**Figura 7 - Minério de anatásio.**



(Fonte: LICCIULLI *et al.*, 2008)

- d) leucoxênio: decorre da alteração de ilmenita, em granulometria fina. Pode ser amorfo ou possuir vários graus de cristalinidade. O teor de  $\text{TiO}_2$  varia de acordo com o grau de alteração da ilmenita (BALTAR *et al.*, 2008).
- e) perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ): É um mineral isométrico. Pode possuir cor preta, vermelha ou amarela, e contém entre 38% e 58% de dióxido de titânio, cristaliza-se no sistema ortorrômbico ou monoclinico, porém também pode ocorrer no sistema pseudo-isométrico (MAIA, 2001).

### 2.3.2 Processos de produção do dióxido de titânio

Existem dois processos comerciais para a fabricação de dióxido de titânio, a sulfatação e a cloretação. A escolha do método de produção é baseada principalmente na disponibilidade de materiais necessários a cada processo e na questão ambiental, referente à produção de efluentes nocivos ao meio. De acordo com o processo de produção adotado e do tratamento final da superfície, o dióxido de titânio pode apresentar diferentes propriedades funcionais.

As matérias primas na sulfatação são a ilmenita ou o “slag” (escória de titânio, derivada do tratamento térmico da ilmenita). Neste processo, o minério que contém titânio é

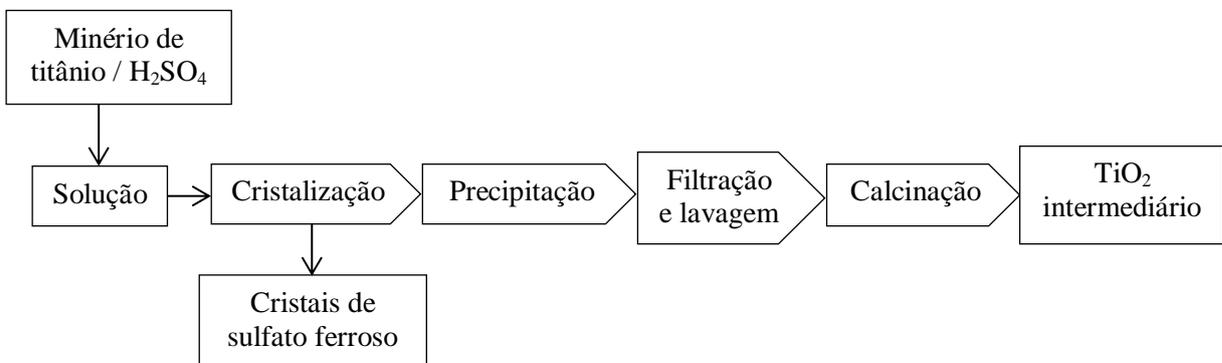
dissolvido em ácido sulfúrico, e a reação gera sulfatos de titânio, ferroso e férrico, sendo os dois últimos são removidos por centrifugação. Posteriormente, a solução de sulfatos de titânio é hidrolisada com soda cáustica e forma hidróxido de titânio, que é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado. Este método produz anatásio e rutilo, porém caiu em desuso devido à qualidade inferior do pigmento produzido e também da grande quantidade de resíduos gerados (BALTAR *et al.*, 2008).

No processo de cloretação, o rutilo reage com gás de cloro e produz tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e impurezas, que são removidas posteriormente. O tetracloreto de titânio é oxidado a altas temperaturas para formar dióxido de titânio. Na cloretação, há meios de controlar criteriosamente a granulometria das partículas e o tipo de cristal, garantindo um pigmento com poderes de cobertura e tingimento eficientes (DUPONT, 2005). Cada tonelada de cloreto produz de 5 a 6 toneladas de  $\text{TiO}_2$ . Os rejeitos da cloretação são hidróxido de ferro e cloreto de cálcio, que não causam problemas ambientais, por isso há inclinação para se aumentar a utilização deste método. Hoje, 60% do titânio do mundo são produzidos pelo processo cloreto (BALTAR *et al.*, 2008).

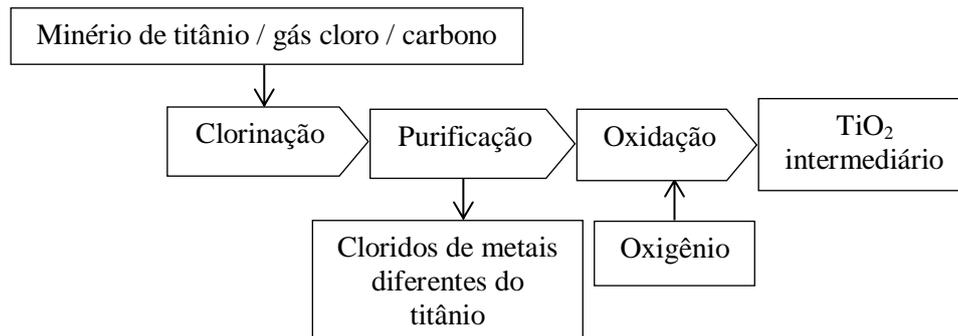
Em ambos os processos, os produtos intermediários devem ser triturados para apresentar o desempenho óptico desejado. Vários métodos de processamento podem ser usados para modificar o  $\text{TiO}_2$ , a escolha depende das exigências de uso do produto final. Tratamentos com hidróxidos e óxidos e aditivos orgânicos podem ser utilizados para potencializar o desempenho do pigmento, para destinações específicas (DUPONT, 2005).

Os fluxogramas das figuras 8, 9 e 10 apresentam as etapas de cada processo de fabricação do dióxido de titânio e do acabamento da superfície do pigmento.

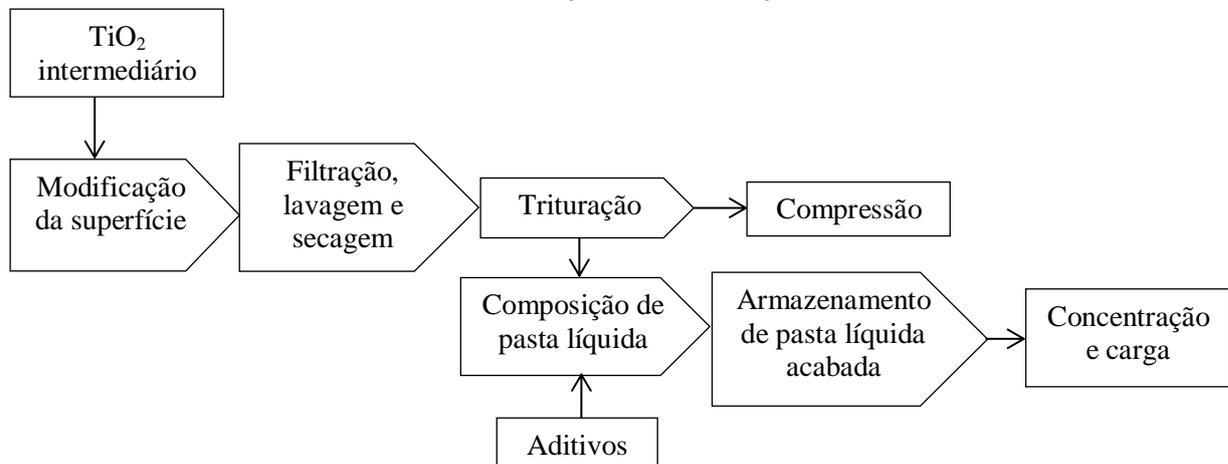
**Figura 8 - Fluxograma do processo de sulfatação.**



(Fonte: adaptado de DUPONT, 2005)

**Figura 9 – Fluxograma do processo de cloretação.**

(Fonte: adaptado de DUPONT, 2005)

**Figura 10- Fluxograma genérico para os processos de acabamento de produtos intermediários da sulfatação e da cloretação**

(Fonte: adaptado de DUPONT, 2005)

### 2.3.3 Aplicações gerais do dióxido de titânio

A produção de dióxido de titânio consome grande parte dos minerais de titânio. Maia (2001) afirma que a maior aplicação do dióxido de titânio (aproximadamente 50%) ocorre na indústria de tintas e vernizes, devido às características de opacidade, grande poder de cobertura, grande capacidade de refração da luz, inércia química e toxicidade nula.

Na indústria de plásticos, o dióxido de titânio é misturado a resinas plásticas para corrigir problemas de cor, opacidade e garantir resistência às intempéries, por ser inerte, resistente à degradação por luz ultravioleta e apresentar altos índices de brancura e refração.

O dióxido de titânio também é utilizado na manufatura de papel. É adicionado na etapa final de fabricação, com as funções de carga e cobertura, por possuir grande opacidade e alvura. Entretanto, o uso na indústria de papel pode ser limitado devido ao alto custo do dióxido de titânio quando comparado a outros insumos mais baratos, mas de menor

eficiência.

Outras aplicações envolvem borrachas para pneus, esmaltes para porcelanas, fibras de vidro, soldas, capacitores de cerâmica, abrasivos, tinta de impressão, entre outros (BALTAR *et al.*, 2008).

### 2.3.4 Dióxido de titânio como fotocatalisador

Gálvez *et al.* (2001) afirmam que um fotocatalisador de boa qualidade deve apresentar alta área superficial, distribuição uniforme do tamanho de partículas, partículas em formato esférico e ausência de porosidade interna. Outros atributos para um fotocatalisador ideal são: estabilidade e fotoatividade continuada, não toxicidade, inércia química e biológica, baixo custo, adequação à luz visível (ou próxima à UV), alta eficiência de conversão, alto rendimento quântico, boa adsorção no espectro solar, possibilidade de reagir com grande variedade de substratos e alta adaptabilidade a diversos ambientes (BHATKHANDE *et al.*, 2001 *apud* KAAAN *et al.*, 2012).

O dióxido de titânio é largamente utilizado na fotocatalise heterogênea por possuir baixo custo, baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, reutilização e ativação pela luz solar. Estas características otimizam e reduzem o custo do processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Por reunir todas estas propriedades estratégicas, o dióxido de titânio vem sendo largamente utilizado no processo fotocatalítico. Destacam-se usos para tratamento da água e do ar, criação de superfícies autolimpantes e autoesterilizantes, aplicações em aterros sanitários para tratamento de chorume e até mesmo na área da saúde.

Ferreira (2005) estudou a fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no tratamento de esgoto sanitário secundário, buscando oxidação da matéria orgânica e desinfecção. Foram avaliadas as remoções de matéria orgânica e de microorganismos indicadores de contaminação fecal. A fotocatalise mostrou ser eficiente na desinfecção, quando comparado à fotólise, outro processo utilizado no tratamento de esgoto.

Cesconetto Neto (2002) analisou a degradação fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  de fenol e de efluentes da indústria de papel e celulose. Para a degradação do fenol, observou que a fotocatalise é eficaz, com aumento ainda maior da velocidade da degradação na presença de peróxido de hidrogênio. No estudo da degradação dos efluentes, constatou remoção de até 36% de demanda química de oxigênio (DQO). Moraes e Azevedo (2010) aplicaram o

processo fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  para remover a cor de um efluente sintético contendo corantes de uma indústria de cosméticos, e verificaram que além de remover a cor, a fotocatalise foi eficiente para tornar o efluente mais biodegradável, remover sua ecotoxicidade e mineralizá-lo.

No tratamento de ar, pode-se encontrar diversos estudos para aplicações tanto em ambientes internos ou externos. Lacey e Schirmer (2008) avaliaram a fotocatalise em ambientes internos, onde constataram que é um excelente purificador de ar e desinfetante. Através de um aparato para ensaio de degradação de óxidos de nitrogênio, Melo e Trichês (2010) avaliaram a eficiência da aplicação na superfície de peças pré-moldadas em concreto destinadas a áreas públicas, e concluíram que é possível converter 50% do poluente analisado em materiais não nocivos.

Melo *et al.* (2011) avaliaram a eficiência de revestimentos fotocatalíticos de dióxido de titânio em superfícies de pavimentos rígidos de dupla camada, testando duas formas de  $\text{TiO}_2$  nanométrico: anatase e rutilo, com diferentes teores incorporados (3, 6 e 10%).

Em suas análises de laboratório, concluíram que a forma de anatase, por apresentar maior superfície específica, facilita a ativação do semicondutor, sendo, portanto mais eficiente que a forma de rutilo. Foi também constatado que, para maiores teores de  $\text{TiO}_2$  incorporados, maior é a eficiência da superfície na degradação do  $\text{NO}_x$ .

O processo pode converter o poluente em uma taxa de até 95%. Beeldens (2008) investigou a aplicação de dióxido de titânio na superfície de pavimentos de blocos pré-moldados em concreto, através de um projeto em Leien of Antwerp (Bélgica), cujos resultados, obtidos em laboratório e em campo, no eixo principal de uma faixa de estacionamento, indicaram eficiência do processo na redução do  $\text{NO}_x$ , o que contribui para a mitigação da formação do ozônio. Rochetto (2012) desenvolveu um esquema experimental em laboratório e analisou a eficiência da fotocatalise na degradação de hidrocarbonetos com números de carbono variados, e obteve resultados satisfatórios na transformação desses gases.

Maggos *et al.* (2008) avaliaram a capacidade fotocatalítica de painéis revestidos com argamassa modificada com dióxido de titânio, monitorando constantemente as condições ambientais. Foram construídos dois desfiladeiros artificiais em menores proporções, um cujas paredes foram revestidas com a argamassa fotocatalítica, e outro com revestimento de argamassa convencional (painel de referência).

Uma tubulação localizada entre os painéis fazia a distribuição de  $\text{NO}_x$  e  $\text{O}_3$ , e equipamentos especiais foram utilizados para fazer a medição da concentração dos gases.

Foram obtidos resultados positivos quanto ao nível de degradação. Além dos ensaios *in situ*, Hunger *et al.* (2008) estudaram os limites cinéticos baseados em Langmuir-Hinshelwood e a interferência das condições do meio no processo, e montaram um modelo matemático para prever o desempenho do tratamento de ar por processos fotocatalíticos.

Avaliando a combinação de  $\text{TiO}_2$  com materiais de base silicone, Maranhão *et al.* (2008) constataram sua eficiência em superfícies porosas que, segundo seus estudos laboratoriais, potencializa a atividade fotocatalítica para aplicação em superfícies autolimpantes. Fujishima, Rao e Tryk (2000) afirmam que a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizada para matar bactérias e, conseqüentemente, preparar superfícies autoesterilizantes.

Brito (2008) estudou o tratamento do chorume do aterro sanitário de Limeira-SP, combinando um pré-tratamento por filtração lenta com fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  ou homogênea com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O tratamento fotocatalítico foi realizado em um reator laboratorial de vidro Pyrex com capacidade volumétrica de 1,7 L, equipado com refrigeração à água e recirculação do percolado. Verificou-se que aplicar filtração lenta seguida de fotocatalise heterogênea reduz a coloração do percolado em até 65,71%, sob condições ótimas de ensaio.

A fotocatalise homogênea foi ainda mais eficiente, apresentando redução na coloração de até 90,7%. Moraes, Sirtori e Peralta-Zamora (2006) utilizaram a fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  como sistema de pré-tratamento de amostras de chorume do aterro sanitário de Caximba (Curitiba-PR), e verificaram alterações substanciais no percolado (redução de cor, demanda química de oxigênio e área espectral), capazes de aumentar significativamente a biodegradabilidade do mesmo.

Outra aplicação promissora da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  se dá em tratamentos antitumorais. Fujishima, Rao e Tryk (2000) destacam que há potencial uso em tratamentos contra o câncer, desde que, enquanto o  $\text{TiO}_2$  em pó é adicionado ao tumor, haja possibilidade de expô-lo à irradiação. Se houver meios de iluminar o tumor, as células cancerígenas podem ser selecionadas e destruídas, ou, ao menos, ter seu crescimento inibido.

O Quadro 2, apresenta resumidamente algumas aplicações da fotocatalise com dióxido de titânio.

**Quadro 2 - Aplicações da fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>**

<b>Propriedade</b>	<b>Categoria</b>	<b>Aplicação</b>
Autolimpeza	Materiais para residências e prédios comerciais	Azulejos, componentes de cozinha e banheiro, itens de decoração de interiores, superfícies plásticas, revestimentos em alumínio e pedras, cortinas, persianas
	Luzes internas e externas e sistemas relacionados	Papel translúcido para revestimento de lâmpadas internas, revestimentos em lâmpadas fluorescentes e lâmpadas com tampa de vidro para túnel rodoviário
	Materiais para estradas	Paredes de túneis, paredes à prova de som, sinalizadores de trânsito e refletores
	Outros	Salas herméticas, roupas e uniformes hospitalares, spray de pulverização para carros
Limpeza do ar	Ar interno	Purificadores de ar para salas, condicionadores de ar equipados com fotocatalisadores e filtros de ar interno para fábricas
	Ar externo	Rodovias, estradas e calçadas em concreto, paredes de túneis, paredes à prova de som e fachadas de edifícios
Purificação da água	Água potável	Rios, lençóis freáticos, lagos e tanques de armazenamento de água
	Outros	Tanques de alimentação de peixes, águas de drenagem e esgoto industrial
Atividade antitumoral	Terapia contra o câncer	Endoscópios e instrumentos semelhantes
Autoesterilização	Hospitalar	Pisos e azulejos de salas de cirurgia, borracha de silicone para cateteres médicos, vestimentas e uniformes hospitalares
	Outros	Banheiros públicos, banheiros e salas de criadouros de ratos

(Fonte: traduzido de FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000)

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi estabelecido um plano experimental para investigar a degradação de  $\text{NO}_x$  pelo processo fotocatalítico por meio da aplicação de película de  $\text{TiO}_2$ , abrangendo as etapas de moldagem de placas de concreto, aplicação de revestimento de argamassa ou tratamento superficial (hidrofugante) com dióxido de titânio, projeto e montagem do aparato de medição da atividade fotocatalítica e realização de ensaios para avaliação da degradação do  $\text{NO}_x$  pela fotocatalise heterogênea.

#### 3.1 MOLDAGEM DAS PLACAS DE CONCRETO

Para o presente trabalho foi realizada a moldagem de 37 placas de concreto com dimensões de (300 x 300 x 35)  $\text{mm}^3$ . Os materiais componentes do concreto estão descritos a seguir.

- a) cimento Portland: foi utilizado Cimento Portland Composto com Filer CP-II-F-32, disponível no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Este produto é normalizado pela ABNT NBR 11578:1991;
- b) agregado miúdo: foi utilizada areia média quartzosa, de módulo de finura 2,08 e dimensão máxima de 2,36 mm, fornecida pela empresa Pedrasil Comércio e Logística Integrada Ltda.;
- c) agregado graúdo: foi utilizada brita 1 de origem granítica, com módulo de finura 6,44 e dimensão máxima de 19 mm, fornecida pela empresa Pedrasil Comércio e Logística Integrada Ltda.;
- d) aditivo: para aumentar a trabalhabilidade do concreto, foi utilizado o aditivo Adiment Premium Fast, fornecido pelo grupo Vedacit/Otto Baumgart.

O concreto empregado na moldagem das placas foi composto por 1 parte de cimento, 2 partes de areia, 3 partes de brita e 0,45 de água em massa. A quantidade de aditivo em relação à massa de cimento foi de 0,4%. A mistura foi realizada em betoneira estacionária de eixo inclinado.

Para a caracterização do concreto, foram realizados os ensaios de abatimento e de determinação da massa específica, normalizados, respectivamente, pela ABNT NBR 15823-2:2010 e ABNT NBR 9833:2008, cujos resultados constam na Tabela 4.

**Tabela 4 – Resultados dos ensaios de caracterização do concreto.**

Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	Abatimento (mm)
2350	180

(Fonte: elaboração própria, 2013)

As figuras 11, 12 e 13 ilustram a medida dos componentes do concreto, a mistura, a determinação da massa específica do concreto e a moldagem das placas.

**Figura 11 – Pesagem do cimento (a) e agregados utilizados neste estudo (b)**

(a)



(b)

(Fonte: acervo próprio, 2013)

**Figura 12 – Mistura (a) e aspecto final do concreto (b).**

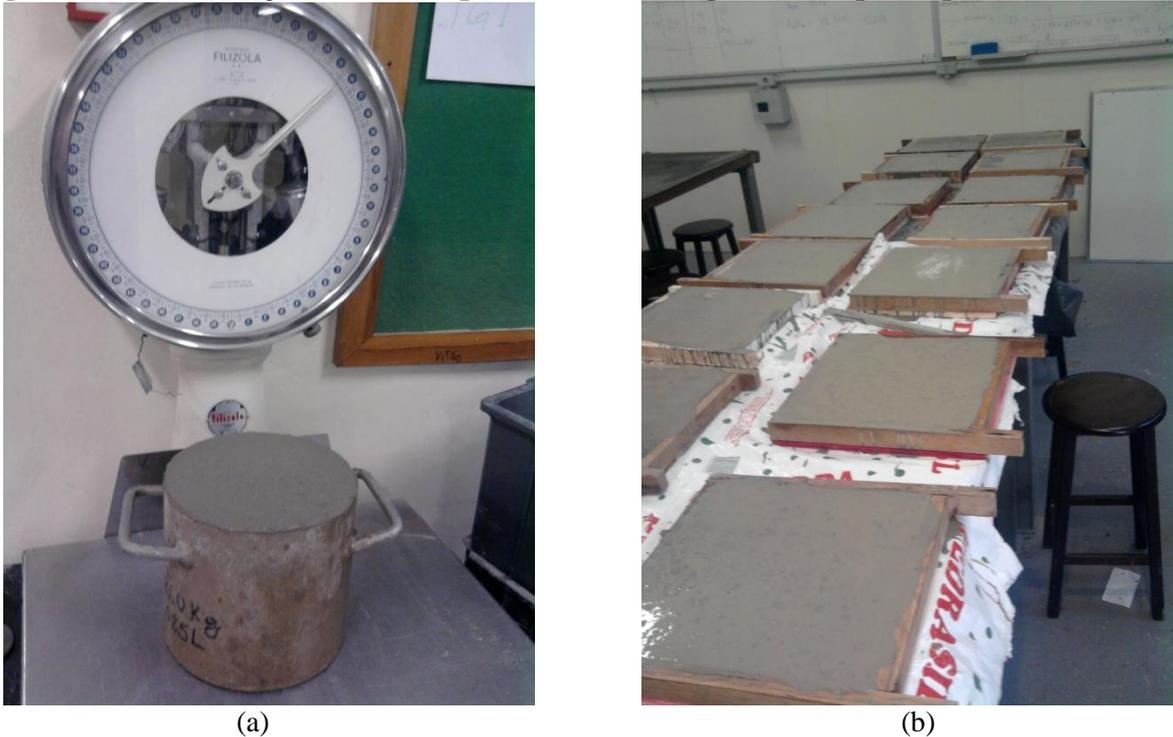
(a)



(b)

(Fonte: acervo próprio, 2013)

**Figura 13 – Determinação da massa específica (a) e moldagem dos corpos de prova (b).**



(Fonte: acervo próprio, 2013)

A cura das placas foi realizada na câmara úmida do Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie, com temperatura de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$  e umidade relativa de 65%, até a data de realização dos ensaios.

### 3.2 REVESTIMENTO FOTOCATALÍTICO

Para a obtenção de superfícies com poder fotocatalítico, foram empregadas argamassas com dióxido de titânio incorporado, em diferentes teores, com espessuras de 5 e 10 mm. A definição da espessura e das porcentagens utilizadas baseou-se nos resultados obtidos em diversos estudos já realizados, como os de Melo e Trichês (2010) e Beeldens (2008).

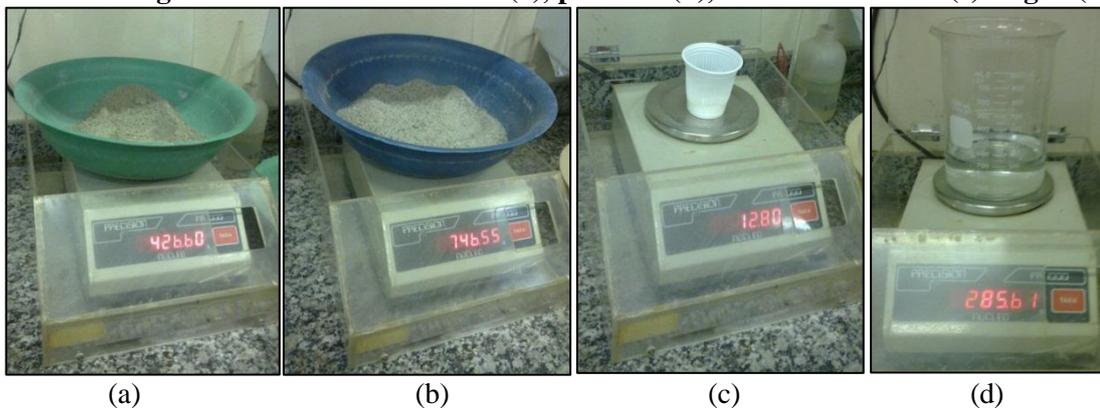
A preparação do revestimento fotocatalítico foi realizada com os seguintes materiais:

- a) cimento Portland: foi utilizado Cimento Portland Composto com Filer CP-II-F-32, disponível no Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Este produto é normalizado pela ABNT NBR 11578:1991;

- b) agregado miúdo: na moldagem da argamassa de revestimento, foi utilizado pedrisco de origem granítica passante na peneira nº 4, fornecido pela empresa Pedrasil Comércio e Logística Integrada Ltda.;
- c) dióxido de titânio: como semicondutor, empregou-se dióxido de titânio em forma de rutilo, fornecido pela empresa Millenium Chemicals do Brasil S.A.;
- d) hidrofugante: empregou-se a emulsão hidrofugante IE-6683, composta por silicone diluível em água, fornecida pela Dow Corning Corporation.

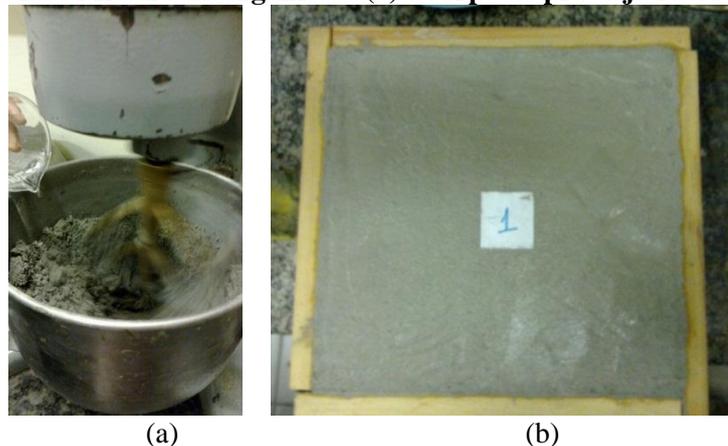
Na dosagem da argamassa, adotou-se traço em massa 1:3,5 (cimento : agregado miúdo), com relação água/cimento 0,65 e porcentagens variáveis de dióxido de titânio (3, 6 e 10%) em relação à massa de cimento. A mistura foi realizada na bateadeira estacionária de eixo vertical BL100 / Série 24336, fabricada pela Engemac, adicionando primeiramente água, cimento e dióxido de titânio e, por último, o agregado. Os procedimentos de pesagem, mistura e moldagem do revestimento fotocatalítico de argamassa podem ser visualizados nas figuras 14 e 15.

**Figura 14 – Pesagem dos materiais: cimento (a), pedrisco (b), dióxido de titânio (c) e água (d).**



(Fonte: acervo próprio, 2013)

**Figura 15 – Mistura da argamassa (a) e corpo de prova já revestido (b).**

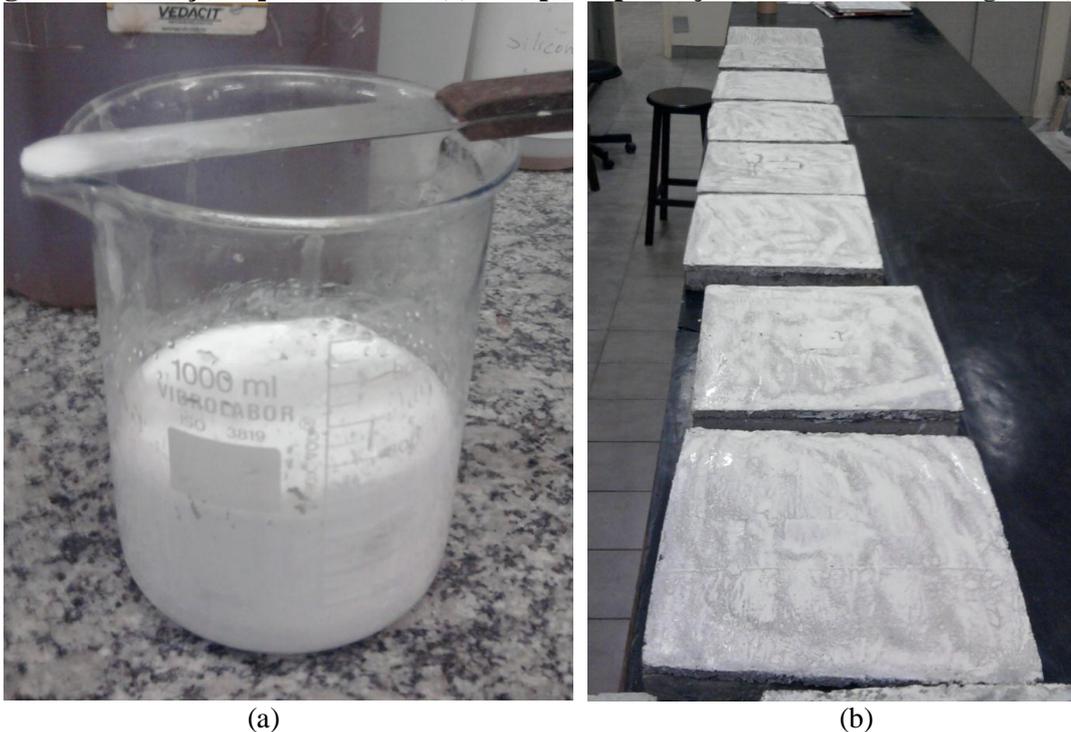


(Fonte: acervo próprio, 2013)

Para a caracterização da argamassa, realizou-se o ensaio de determinação da massa específica, normalizado pela ABNT NBR 9833:2008, cujo valor foi de 2054 kg/m<sup>3</sup>.

Conforme já mencionado, Maranhão *et al.* (2008) constataram que, para o efeito de autolimpeza, a atividade fotocatalítica é intensificada com o acréscimo de uma película de suspensão aquosa de hidrofugante, com concentração de 10% em relação à massa de água, com posterior aplicação de suspensão aquosa de dióxido de titânio, com concentração de 1% em relação à massa de água, na superfície de materiais porosos. Neste estudo, será avaliado o desempenho deste produto no processo de degradação de gases, aplicando-se uma demão de hidrofugante e, após um minuto, uma ou duas demãos de suspensão aquosa de dióxido de titânio sobre a superfície da placa, ambas aplicadas com o auxílio de pincel. A Figura 16 apresenta a solução aquosa de TiO<sub>2</sub> e o aspecto final dos corpos de prova já tratados com hidrofugante.

**Figura 16 – Solução aquosa de TiO<sub>2</sub> (a) e corpo de prova já tratado com hidrofugante (b).**



(Fonte: acervo próprio, 2013)

### 3.3 CONTROLE DAS PEÇAS

O resumo das placas moldadas, suas denominações e características é apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5 – Identificação das placas utilizadas neste estudo.**

Série	Corpo de prova	Teor incorporado de TiO <sub>2</sub> (%)	Espessura da argamassa (mm)	Demãos de suspensão aquosa de TiO <sub>2</sub>
1 (piloto)	0	0	10	0
2	1	3	10	0
	2	3	10	0
	3	3	10	0
3	4	6	10	0
	5	6	10	0
	6	6	10	0
4	7	10	10	0
	8	10	10	0
	9	10	10	0
5	10	3	5	0
	11	3	5	0
	12	3	5	0
6	13	6	5	0
	14	6	5	0
	15	6	5	0
7	16	10	5	0
	17	10	5	0
	18	10	5	0
8	19	3	0	1
	20	3	0	1
	21	3	0	1
9	22	6	0	1
	23	6	0	1
	24	6	0	1
10	25	10	0	1
	26	10	0	1
	27	10	0	1
11	28	3	0	2
	29	3	0	2
	30	3	0	2
12	31	6	0	2
	32	6	0	2
	33	6	0	2
13	34	10	0	2
	35	10	0	2
	36	10	0	2

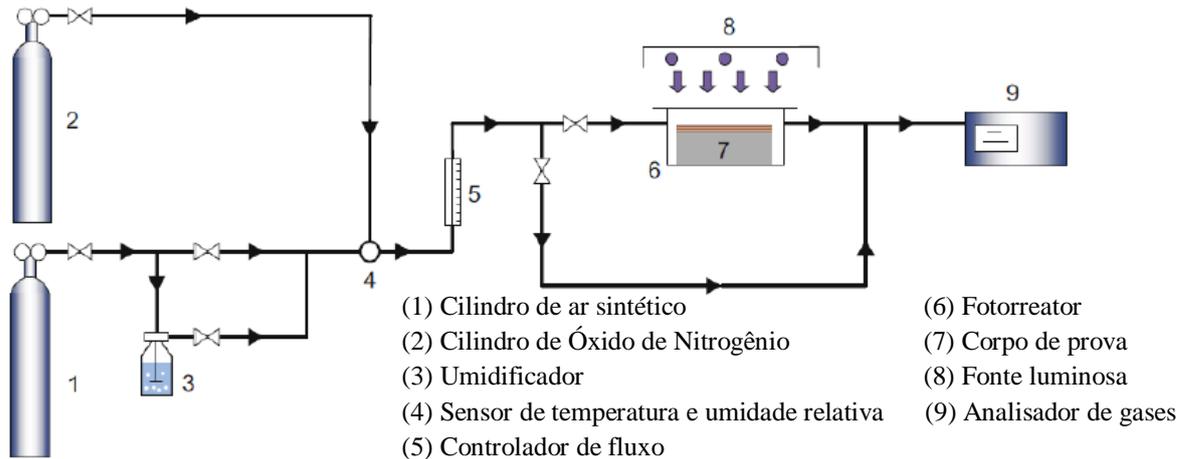
Obs.: Para as séries 8 a 13, o teor de TiO<sub>2</sub> é incorporado à suspensão aquosa de dióxido de titânio, que foi aplicada em uma ou duas demãos.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

### 3.4 EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

O aparato para avaliar a degradação do  $\text{NO}_x$  foi executado com base no projeto esquematizado na Figura 16 .

**Figura 17 – Aparato de medição da atividade fotocatalítica.**



(Fonte: adaptado de HÜSKEN *et al.*, 2009)

O aparato é composto por três sistemas principais, a seguir descritos:

- sistema de gases: consiste em um gerador de ar sintético (79,5% de  $\text{N}_2$  e 20,5% de  $\text{O}_2$ ) ativado por compressor de ar com sistema de filtro, um cilindro de 4  $\text{m}^3$  de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}$  com concentração de 300 ppmv, com  $\text{N}_2$  balanço), e tubulações de 10 mm de aço inox, teflon e elastômero. A umidade relativa do ar, a concentração do poluente e a vazão do ar passante são controladas neste sistema;
- célula do fotorreator: tampa em MDF de 20 mm de espessura, com dimensões de 70 x 50 x 10 cm, dotada de oito lâmpadas emissoras de radiação UV-A Phillips Actinica de 15 W com comprimento de 35 cm, conectadas a uma fonte de alimentação constante. A base da célula do fotorreator consiste em uma cuba de aço inox de dimensões 40 x 34 x 14  $\text{cm}^3$ , vedada por uma placa de acrílico permeável à radiação UV-A. Entre a placa de acrílico e a cuba, há uma borracha para vedação, para garantir a estanqueidade do sistema. Um luxímetro e um higrômetro são dispostos na célula, para controle da intensidade luminosa e da umidade relativa no corpo de prova;
- sistema de análise e aquisição de dados: analisador de  $\text{NO}_x$  Pierburg, modelo CLD - PM 2000 (para medir a concentração do poluente durante o ensaio) disposto após a célula do fotorreator.

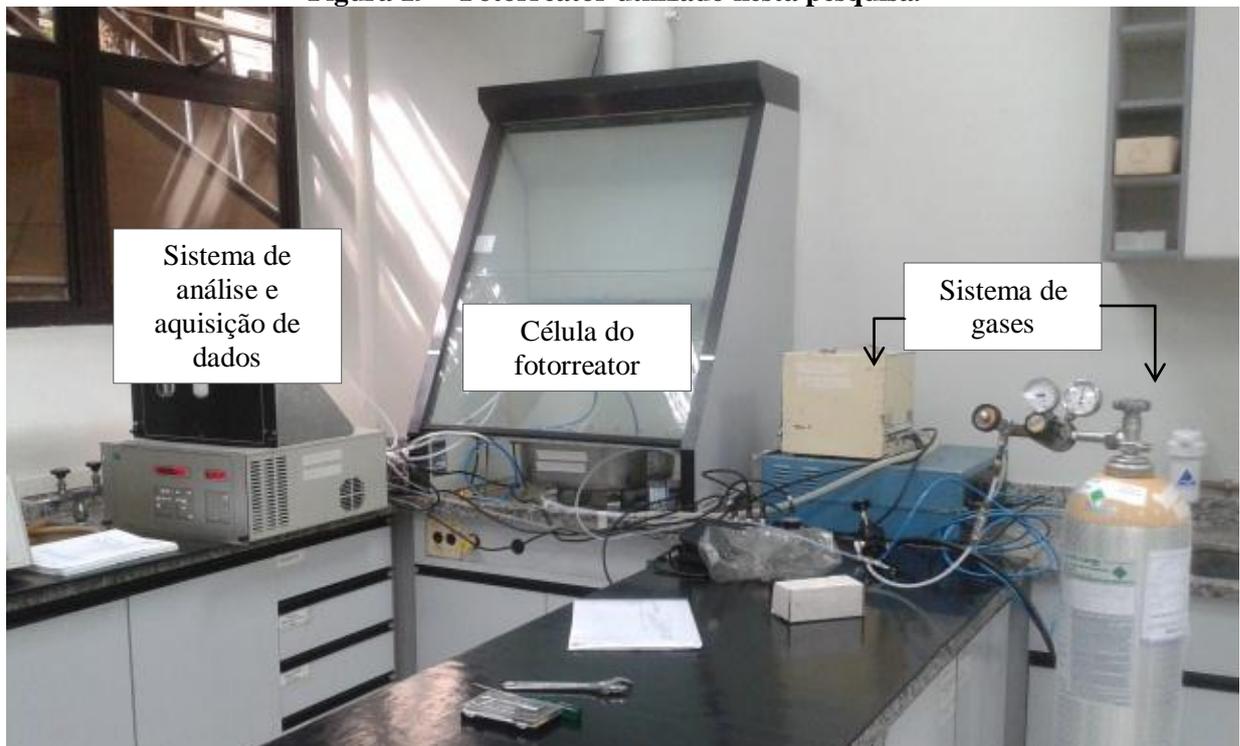
**Figura 18 – Analisador de gases utilizado neste estudo.**



(Fonte: acervo próprio, 2013)

O fotorreator utilizado neste estudo pode ser observado na Figura 18. Deve-se destacar que este aparato foi desenvolvido especialmente para este estudo, em parceria com a empresa Napro Eletrônica Industrial Ltda., sendo exclusivo no estado de São Paulo.

**Figura 19 – Fotorreator utilizado nesta pesquisa.**



(Fonte: acervo próprio, 2013)

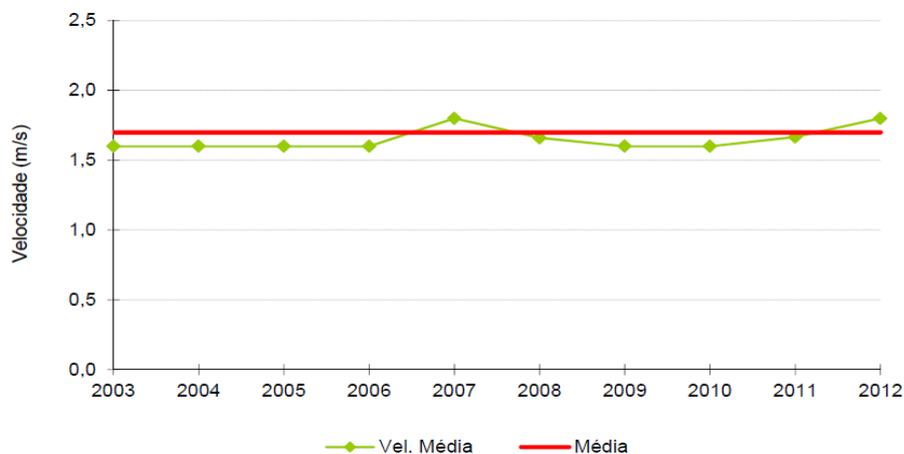
### 3.5 CONDIÇÕES DE ENSAIO

Melo e Trichês (2011) desenvolveram um estudo experimental para verificar o desempenho de argamassas fotocatalíticas aplicadas em revestimentos de superfícies, no qual foram avaliadas três condições principais do meio: o valor da radiação UV-A, a umidade relativa do ar e a taxa de fluxo do poluente. Aumentando a intensidade da radiação UV-A, constatam que aumenta também a eficiência da argamassa na degradação dos óxidos de nitrogênio, tendendo, porém, a um ponto de máximo, que se dá quando todas as partículas de  $\text{TiO}_2$  são ativadas para a fotocatalise. De forma oposta, foi observado que, quanto maior a umidade relativa do ar, menor é o desempenho da argamassa, pois as partículas da água saturam a superfície das peças, competindo com as partículas do poluente. Quanto à taxa de fluxo, relacionada à velocidade dos ventos, notaram que é necessário um tempo mínimo para que a fotocatalise seja capaz de degradar o  $\text{NO}_x$  e, quanto maior a taxa de fluxo do poluente, menor é a quantidade de partículas que permanecem na superfície pelo tempo necessário para a degradação.

Para adequar o estudo a parâmetros reais, foram adotados os valores médios mensais para a umidade relativa do ar e a radiação UV-A. Para a taxa de fluxo, foi adotada uma relação entre a média da velocidade do vento na RMSP e o diâmetro da tubulação do sistema de gases.

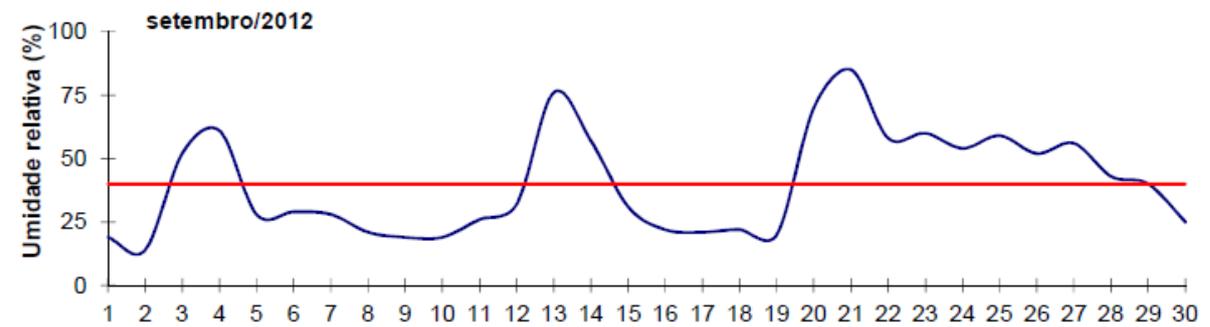
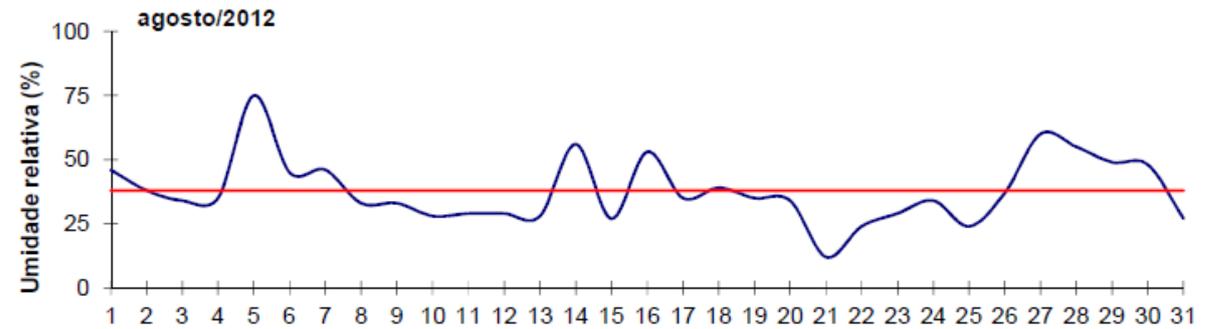
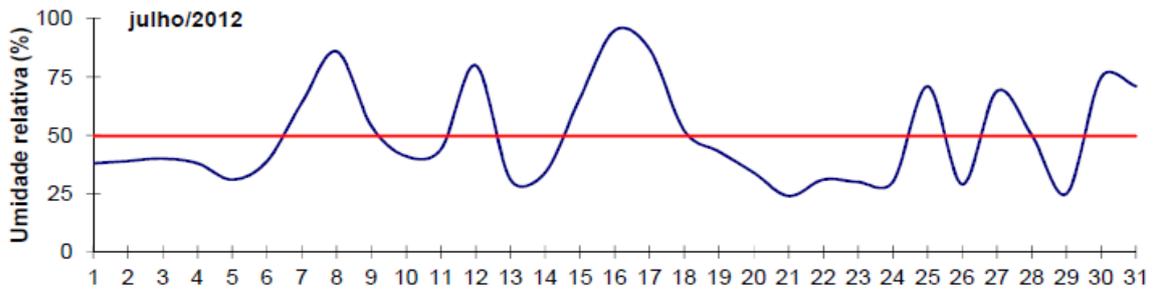
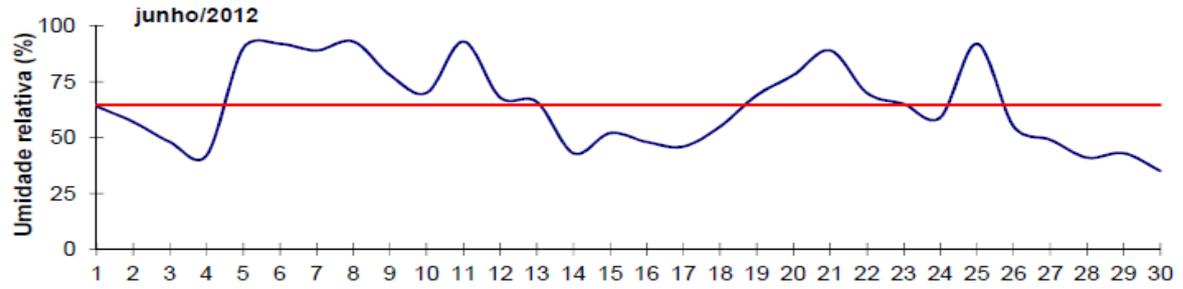
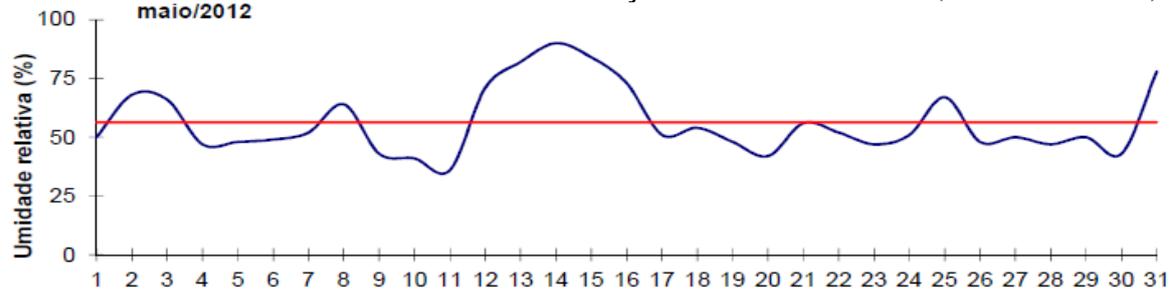
A seguir, nos gráficos 2 e 3 e na Tabela 6, apresentam-se os dados de velocidade dos ventos, umidade relativa do ar às 15 h, e valores da radiação global para a cidade de São Paulo.

**Gráfico 2 – Velocidade média do vento na RMSP durante a Operação Inverno da CETESB (maio a setembro).**



(Fonte: CETESB, 2013)

**Gráfico 3 – Umidade relativa do ar às 15h na Estação Mirante de Santana (maio a setembro).**



(Fonte: CETESB, 2013)

**Tabela 6 – Dados da radiação global média na cidade de São Paulo (2008).**

Junho		Julho		Agosto		Setembro		Outubro		Novembro		Dezembro	
Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )	Média (W/m <sup>2</sup> )	Máxima (W/m <sup>2</sup> )
188	677	200	729	264	884	--	--	270	832	318	982	275	884

(Fonte: modificado de CETESB, 2008 *apud* MELO, 2011)

Com base nas informações demonstradas, para esta pesquisa, tem-se:

- a) taxa de fluxo: com base nos dados apresentados no Gráfico 2, o valor médio dos ventos entre os anos de 2003 e 2012 é de aproximadamente 1,75 m/s (6,3 km/h). Estabelecendo-se uma relação entre esta velocidade de fluido em uma tubulação de 10 mm de diâmetro (tubulação do fotorreator projetado) a vazão é de aproximadamente 0,85 l/min. Então, será adotada taxa de fluxo de 1,00 l/min.
- b) umidade relativa: a partir do Gráfico 3, tem-se que o valor médio da umidade relativa num horário crítico (15h) é de aproximadamente 50%, valor adotado neste estudo.
- c) radiação UV-A: como já dito anteriormente, segundo Santos (2007), o espectro solar é composto de 7% de radiação UV-A (315-400 nm). Obtendo 7% do valor médio de radiação global na cidade de São Paulo (252,5 W/m<sup>2</sup>), chega-se ao valor de 17,675 W/m<sup>2</sup>. O valor adotado nesta pesquisa será de 17,5 W/m<sup>2</sup>.

Rochetto (2012) observou em seus experimentos que a variação de temperatura avaliada (de 15°C a 62°C) não influencia na eficiência do processo de degradação e que a concentração inicial dos gases não afeta a taxa de degradação dos mesmos. Por esta razão, o ensaio ocorrerá em temperatura ambiente, sem necessidade de seu controle.

Durante a realização dos ensaios, constatou-se que não seria possível manter a umidade constante, pois o gerador de ar sintético utiliza em seu processo o próprio ar ambiente. Logo, os ensaios foram submetidos às variações das condições ambientais (ar ambiente do Laboratório de Química). Observou-se, também, que, para algumas variações estudadas, não ocorreu degradação com o valor de radiação adotado. Decidiu-se, então, por utilizar a radiação UV-A no valor de 55 W/m<sup>2</sup>, valor ainda dentro dos limites de radiação para os meses mais quentes. Estudos como os de Melo e Trichês (2011) demonstram que, a partir de certo valor de radiação, a reação de fotocatalise não é potencializada, pois todas as partículas de TiO<sub>2</sub> foram fotoativadas. Pode-se então concluir que esta alteração não afeta a validade do ensaio.

### 3.6 PROCEDIMENTO DE ENSAIO

O procedimento de ensaio para a avaliação fotocatalítica das peças na degradação de  $\text{NO}_x$  iniciou pela realização da calibração do sistema para as condições de ensaio desejadas, em termos de concentração inicial de poluente (ppmv), umidade relativa do ar (%), taxa de fluxo (l/min) e radiação UV-A ( $\text{W}/\text{m}^2$ ). Estas condições são ajustadas da seguinte forma:

- a) radiação UV-A ( $\text{W}/\text{m}^2$ ): alimentada através de uma fonte de energia constante ligada aos reatores das lâmpadas. Com um luxímetro posicionado no interior da célula do fotorreator, vai-se medindo a radiação incidente nas peças e determina-se a posição da tampa necessária para estabelecer a radiação UV-A desejada em  $\text{W}/\text{m}^2$ .
- b) taxa de Fluxo (l/min): após definida a radiação UV-A, calibra-se a taxa de fluxo (vazão). Com um rotâmetro posicionado antes da célula do fotorreator é fixado o fluxo em l/min que se deseja.
- c) concentração de  $\text{NO}_x$  (ppmv): estabelecida a taxa de fluxo é realizada a calibração da concentração de poluente ( $\text{NO}_x$ ) que se deseja. Com o analisador de gases disposto no final da tubulação, é verificada a concentração do poluente em tempo real. Desta forma, é dosada por tentativa a quantidade de ar sintético e óxido nítrico (NO) necessária para se obter a concentração de poluente desejada em ppmv.
- d) umidade Relativa do Ar (%): com um higrômetro no interior do fotorreator é verificada a umidade relativa do ar em tempo real. Então, a partir da quantidade de ar sintético, determina-se a porcentagem necessária que deve passar pelo umidificador para estabelecer a umidade requerida.

Após os ajustes dos parâmetros o ensaio é iniciado. Ele consiste na exposição das placas a um ambiente poluído no interior do fotorreator por 30 min, caracterizados por três estágios:

- 1º Estágio:** tem duração de 5 min, sem incidência de radiação UV-A. O objetivo deste estágio é comprovar que não ocorre degradação do  $\text{NO}_x$  sem radiação UV-A.
- 2º Estágio:** tem duração de 20 min, com incidência de radiação UV-A. O tempo de duração deste estágio foi definido com base em ensaios realizados por Melo (2011),

onde se verificou que o tempo necessário para as peças atingirem sua efetividade máxima era entorno de 20 min.

**3º Estágio:** neste último estágio, a radiação UV-A é desligada por 5 min (até o fim do ensaio). Assim como no segundo estágio, Melo (2011) detectou ser necessário em torno de 5 min para que cessassem todas as reações de fotocatalise heterogênea nas peças.

Durante a realização do ensaio, a concentração de  $\text{NO}_x$  é monitorada a cada 30 segundos, e estas leituras são transferidas para uma planilha.

Na etapa de calibração do fotorreator, houve um consumo de  $\text{NO}_x$  excessivo, da ordem de um terço do volume disponível, devido a defeitos em uma das placas internas do analisador de gases, que posteriormente foi substituída. Este consumo de gás além do esperado resultou na redução do número de corpos de prova ensaiados, que estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Identificação das placas ensaiadas.**

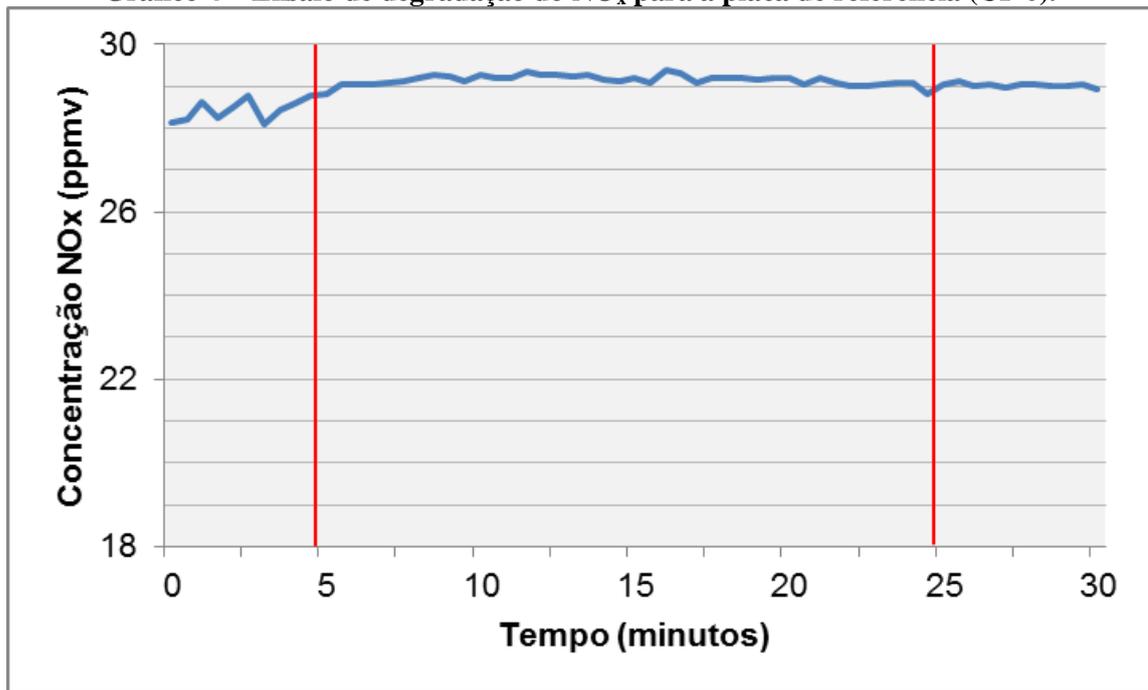
Série	Corpo de prova	Teor incorporado de $\text{TiO}_2$ (%)	Espessura da argamassa (mm)	Demãos de suspensão aquosa de $\text{TiO}_2$
1 (piloto)	0	0	10	0
2	3	3	10	0
3	4	6	10	0
4	8	10	10	0
5	10	3	5	0
6	13	6	5	0
7	16	10	5	0
8	19	3	0	1
9	22	6	0	1
10	25	10	0	1
11	28	3	0	2
12	31	6	0	2
13	34	10	0	2

(Fonte: elaboração própria, 2013)

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Iniciou-se a parte experimental com o ensaio de uma placa de referência (placa CP 0) revestida de argamassa sem adição de  $\text{TiO}_2$ . O Gráfico 4 apresenta os resultados obtidos, onde se pode observar que, conforme o esperado, a ausência de um semiconductor implica na inexistência de reações fotocatalíticas para a degradação de  $\text{NO}_x$ .

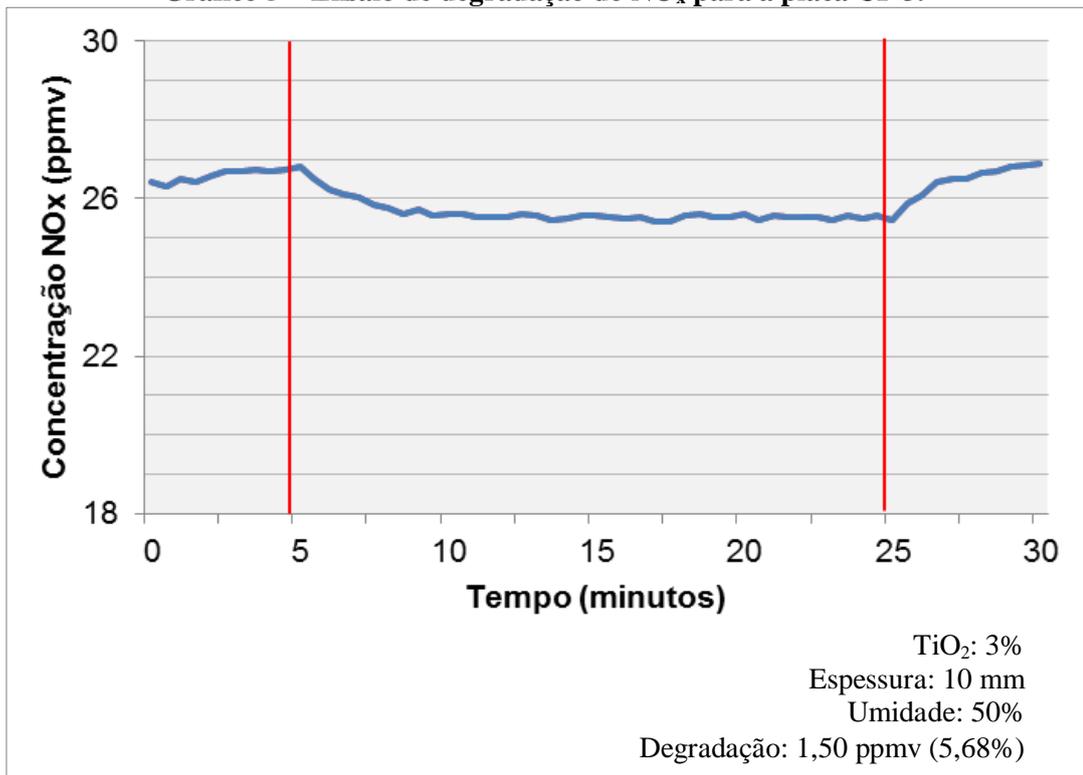
**Gráfico 4 – Ensaio de degradação do  $\text{NO}_x$  para a placa de referência (CP 0).**



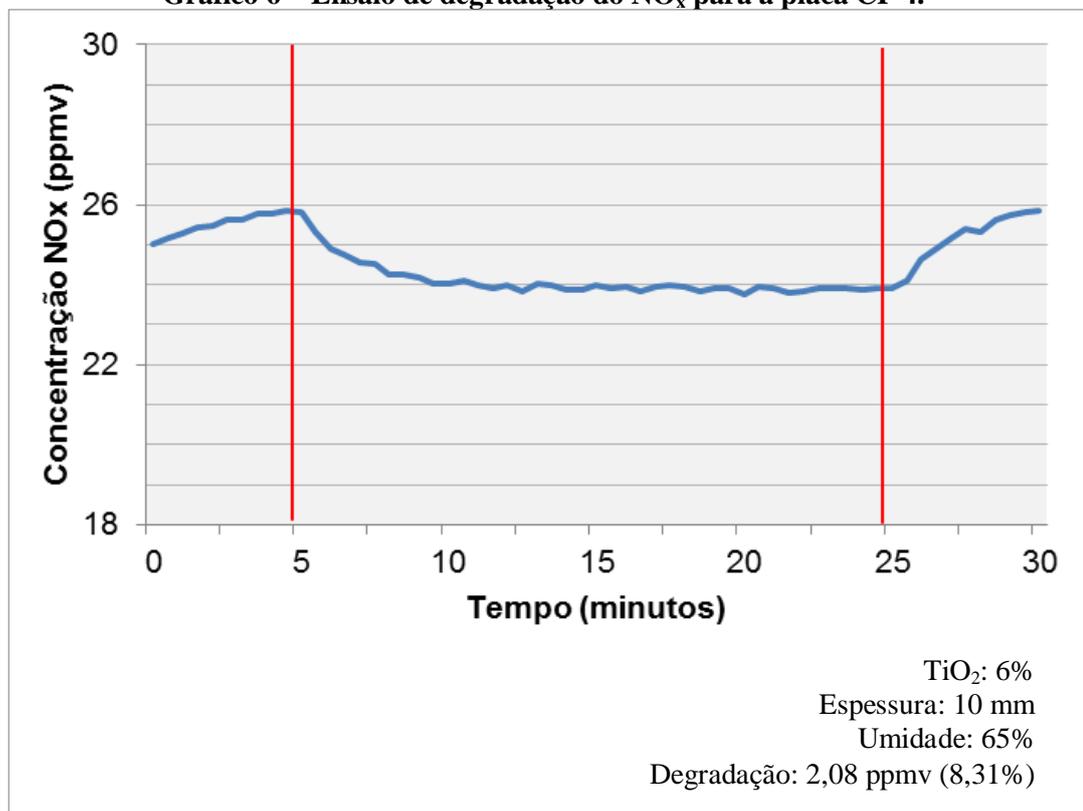
(Fonte: elaboração própria, 2013)

As placas revestidas com argamassa fotocatalítica foram, a seguir, ensaiadas nas espessuras de 10 mm e 5 mm, estando os resultados ilustrados nos gráficos 5 a 10. Pode-se verificar que houve degradação de  $\text{NO}_x$  no 2º estágio do ensaio (com incidência de radiação UV-A), com posterior retorno do poluente à concentração inicial.

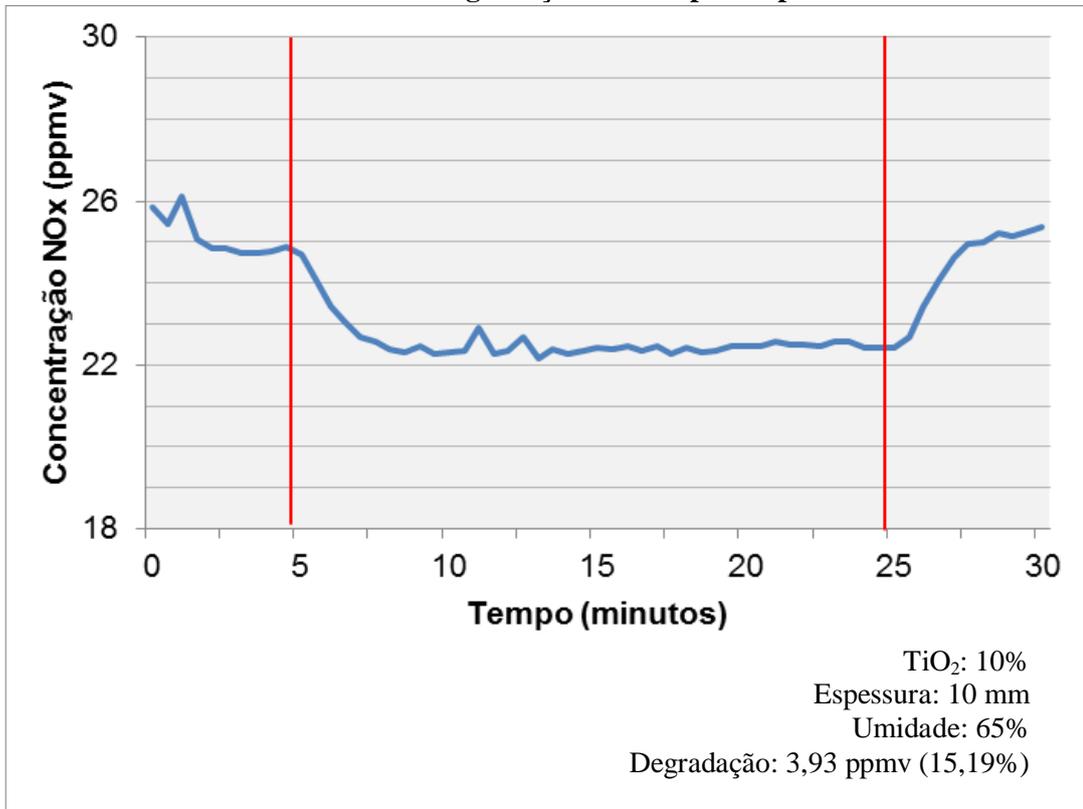
Conforme esperado, as porcentagens de degradação foram maiores para as placas de espessura 5 mm, já que, para menores espessuras, a dispersão das partículas de  $\text{TiO}_2$  se dá de maneira mais uniforme. A degradação ótima obtida neste estudo foi de 26,67%, no ensaio do CP 10.

Gráfico 5 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 3.

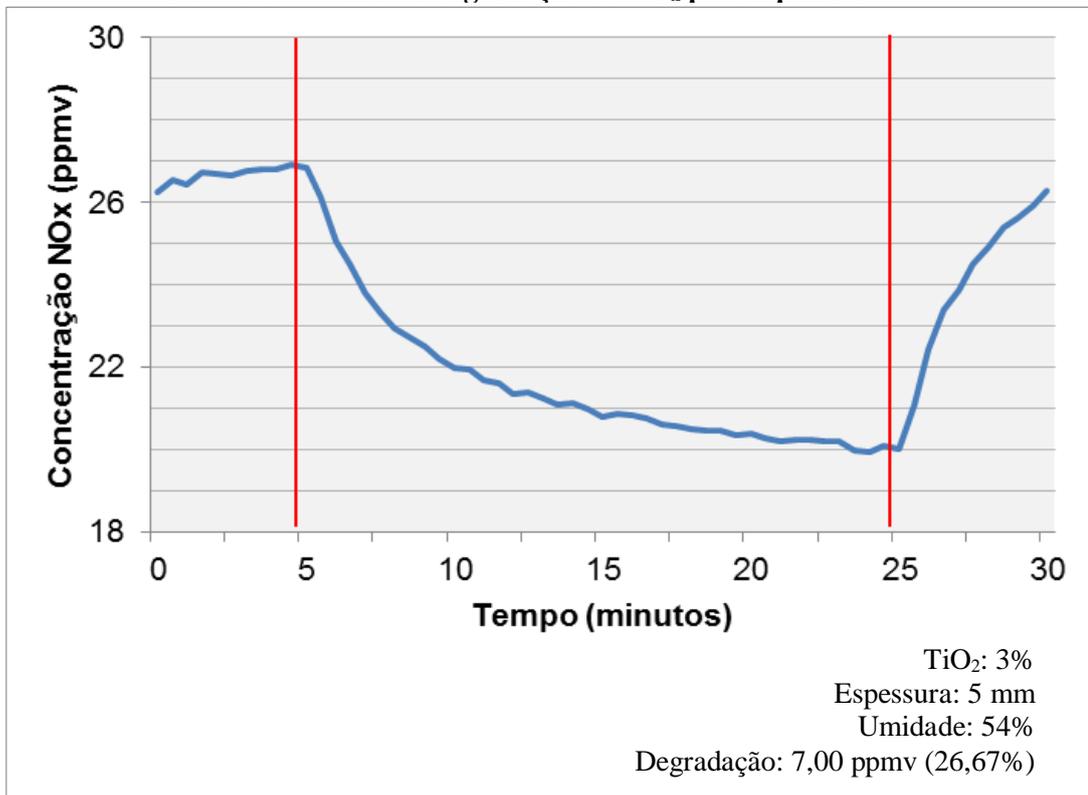
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 6 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 4.

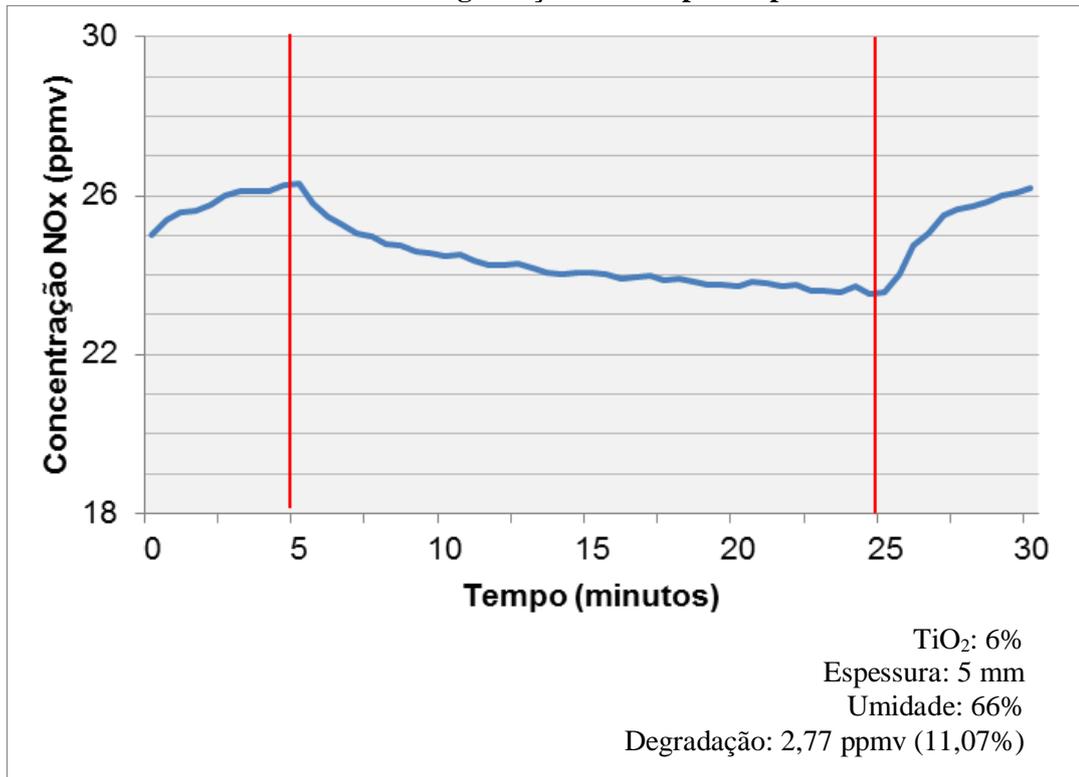
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 7 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 8.

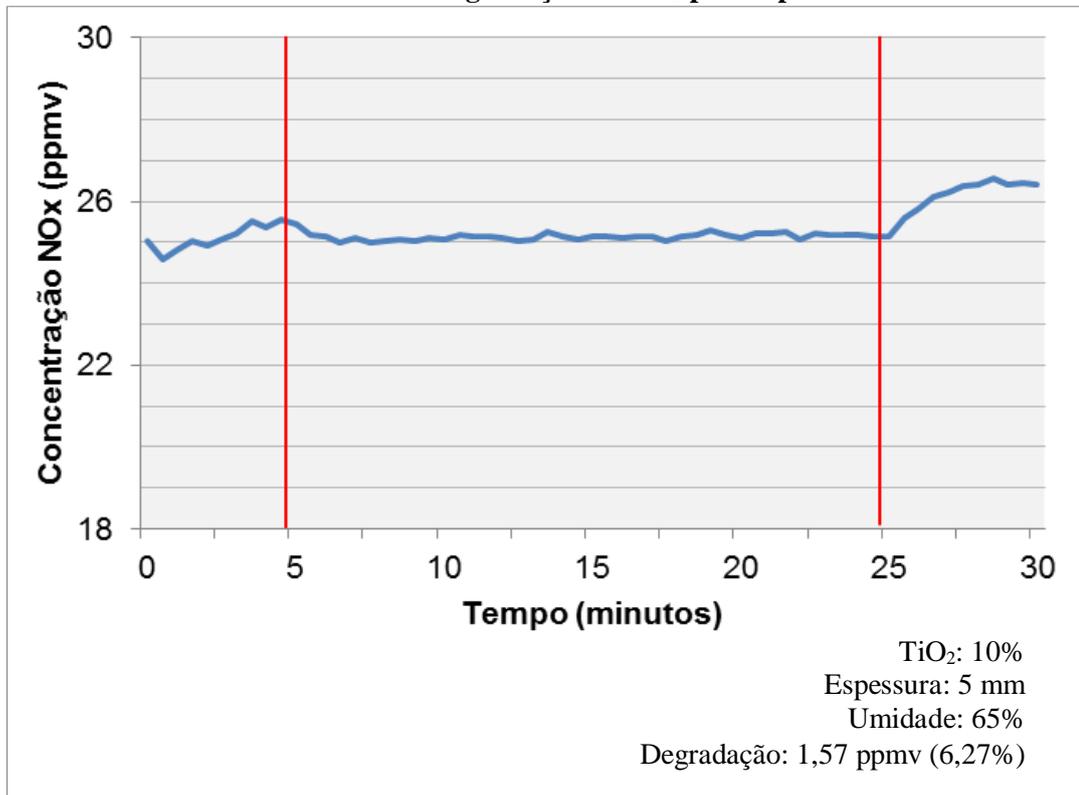
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 8 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 10.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 9 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 13.

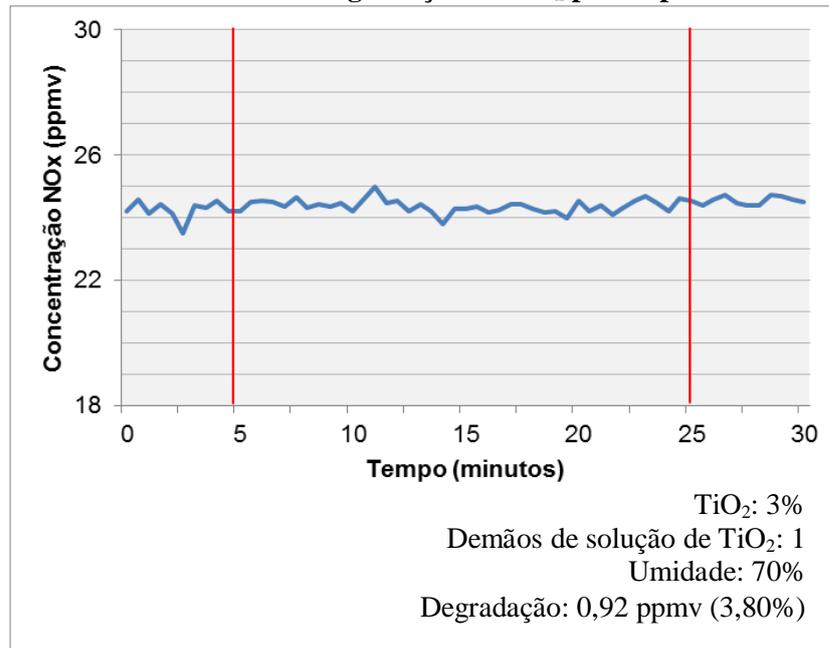
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 10 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 16.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

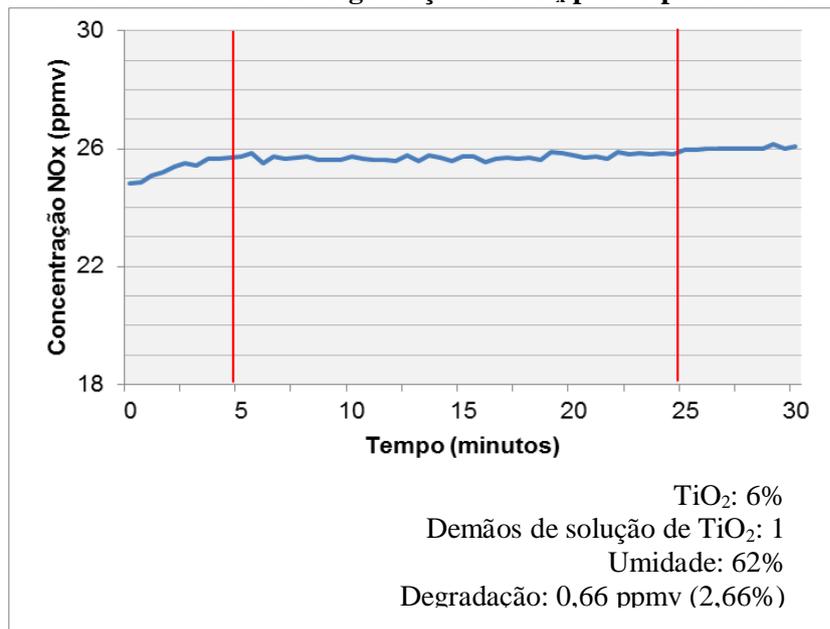
Após a realização dos ensaios das placas revestidas com argamassa, examinou-se a influência da aplicação de película de hidrofugante e solução aquosa de  $\text{TiO}_2$ . Os resultados obtidos constam dos gráficos 11 a 16. Nota-se que, nas condições estudadas, a utilização de hidrofugante não potencializou o processo fotocatalítico para a degradação de gases quando comparado ao revestimento com argamassa, sendo os níveis de degradação superiores para maior quantidade de demãos de solução de  $\text{TiO}_2$ .

**Gráfico 11 – Ensaio de degradação do  $\text{NO}_x$  para a placa CP 19.**

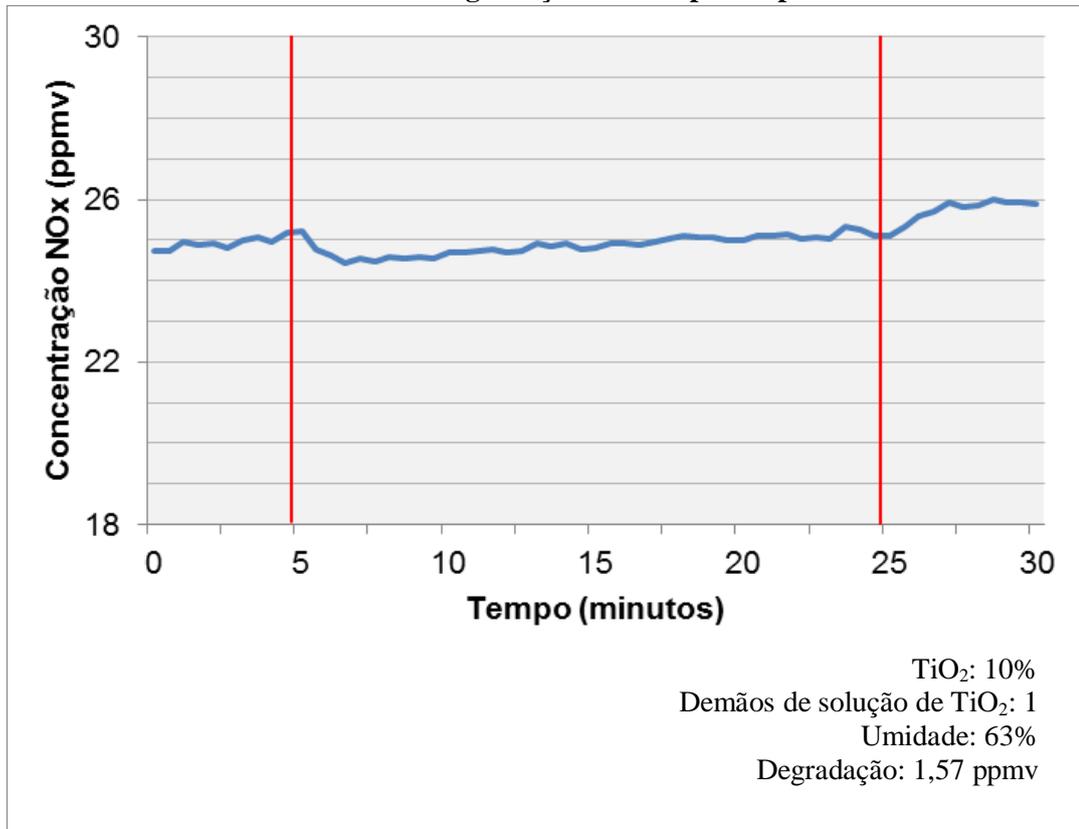


(Fonte: elaboração própria, 2013)

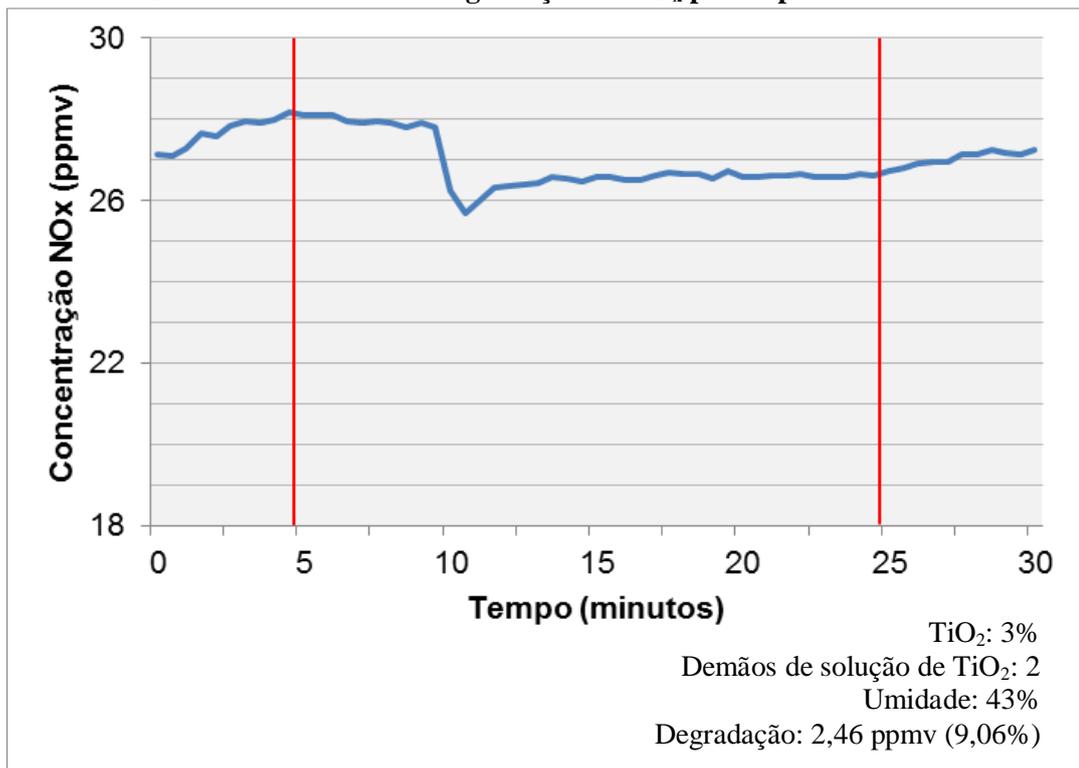
**Gráfico 12 – Ensaio de degradação do  $\text{NO}_x$  para a placa CP 22.**



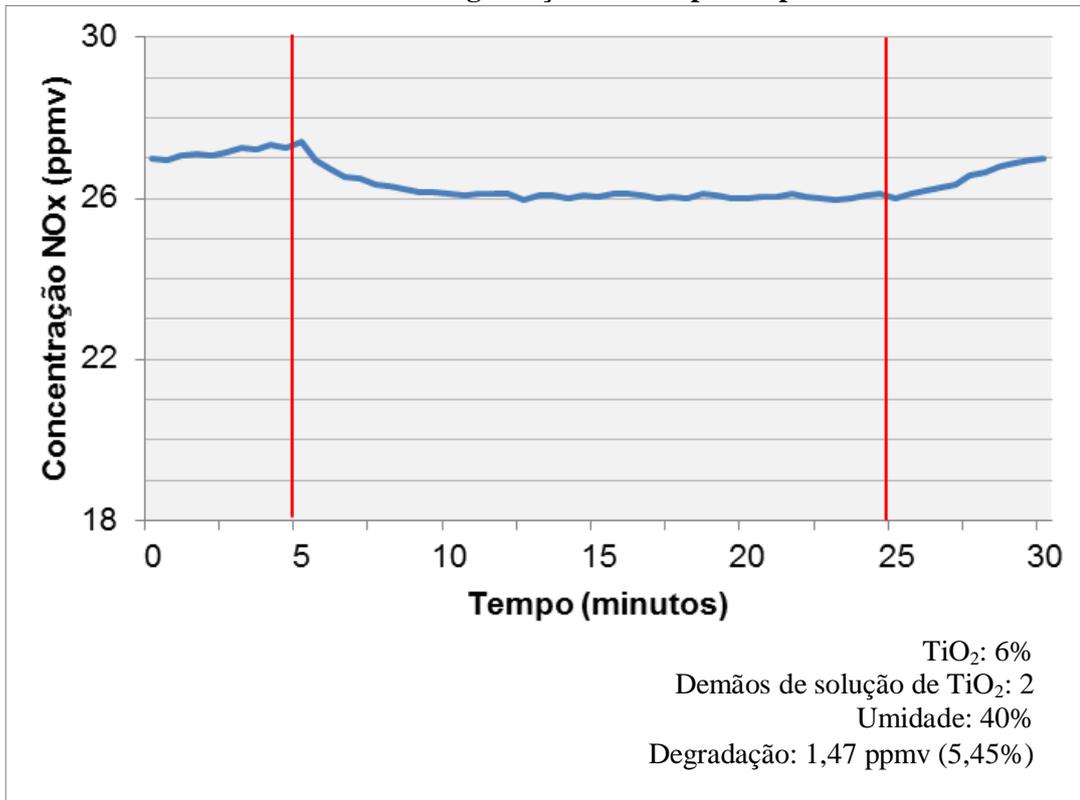
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 13 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 25.

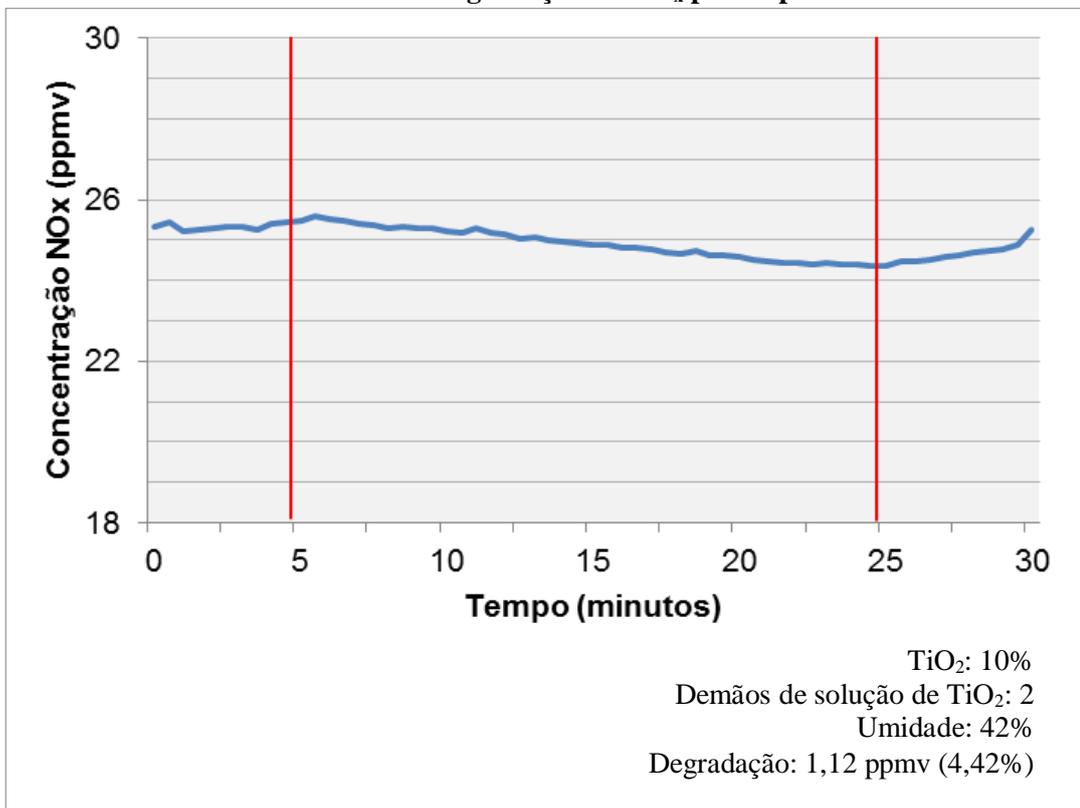
(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 14 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 28.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 15 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 31.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

Gráfico 16 – Ensaio de degradação do NO<sub>x</sub> para a placa CP 34.

(Fonte: elaboração própria, 2013)

A partir da realização destes ensaios, nas condições desta pesquisa, foi possível chegar aos seguintes apontamentos:

- a) para as placas revestidas com argamassa fotocatalítica, quanto maior a espessura, menor é o nível de degradação do  $\text{NO}_x$ ;
- b) a umidade interfere sensivelmente no processo. Esperavam-se resultados melhores para maiores porcentagens de  $\text{TiO}_2$  em menores espessuras de argamassa e com duas demãos de solução aquosa de  $\text{TiO}_2$ , porém a influência da variação da umidade não permitiu observá-los;
- c) em geral, pode-se observar que, quanto menor a umidade, maior a degradação;
- d) o tratamento superficial com hidrofugante é menos eficiente que o revestimento com argamassa fotocatalítica para a degradação de gases poluentes.

Os ensaios deste trabalho permitem comprovar a adequação do revestimento fotocatalítico à base de  $\text{TiO}_2$  para a degradação de gases poluentes. Pode-se propor a aplicação deste em pavimentos urbanos (especialmente em corredores de ônibus) e estacionamentos ou garagens, pois a fonte de emissão do poluente encontra-se próxima à superfície tratada e a taxa de fluxo é baixa, de modo que a eficiência do processo fica garantida.

## 5 CONCLUSÃO

Os ensaios realizados confirmaram a adequação do revestimento de  $\text{TiO}_2$  em superfícies de argamassas e concretos para degradar gases poluentes, como o  $\text{NO}_x$ .

Identificaram-se os seguintes fatores limitantes da eficiência do processo: intensidade da radiação UV-A, umidade do ar, área superficial de exposição livre de partículas estranhas para evitar o bloqueio da infiltração da radiação UV-A e a concentração do  $\text{TiO}_2$  na superfície.

O andamento do trabalho permitiu identificar a recomendação para a continuidade do estudo com:

- a) a inclusão da variedade anatásio de  $\text{TiO}_2$  com as respectivas porcentagens de concentração na superfície revestida, tanto para argamassa quanto para tratamento com hidrofugante;
- b) o aspecto da durabilidade do processo também deve ser alvo de pesquisas futuras. Acredita-se que a duração do efeito fotocatalítico na película seja interminável, visto que não há consumo de materiais;
- c) realização de ensaios com umidade controlada, para constatar o comportamento do processo fotocatalítico frente a esta variável;
- d) realização de ensaios com um maior número de amostras para cada variante estudada.

## REFERÊNCIAS

- AMARAL, D. M.; PIUBELI, F. A. **A poluição atmosférica interferindo na qualidade de vida da sociedade**. 2003. Trabalho apresentado ao 10º Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru, 2003.
- ASSALIN, M. R. *et al.* **Processos oxidativos avançados (POAs): aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas de abastecimento**. 2000. Trabalho apresentado ao 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: concreto - procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: concreto - procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Emenda 1. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9833**: concreto fresco - determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9833**: concreto fresco - determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Errata 1. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: cimento Portland composto (versão corrigida). Rio de Janeiro, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15823**: concreto auto-adensável - parte 2: determinação do espalhamento e do tempo de escoamento - método do cone de abrams. Rio de Janeiro, 2010.
- BALTAR, C. A. M *et al.* **Minerais de Titânio**. Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2008.
- BEELDENS, Anne. *Air purification by pavement blocks: final results of the research at the BRRC*. 2008. Trabalho apresentado ao *Transport Research Arena Europe – TRA*, Ljubljana, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 03 de 28 de junho de 1990**. Brasil, 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html>>. Acesso em: 01 mai. 2013.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Atenção Básica. **Doenças respiratórias crônicas**. Brasília, 2010. (Série A, Normas e Manuais Técnicos. Cadernos de Atenção Básica, n. 25).
- BRITO, N. N. **Fotocatalise de percolado de aterro sanitário tratado por filtração lenta**. 2008. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola na área de concentração Água e Solo). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2008.

BRITO, Núbia N. de, SILVA, Victor B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**. [S.l.], abr. 2012. Volume 1, n. 3, p. 36-47, 2012. Disponível em: <<http://revistas.ufg.br/index.php/reec/article/view/17000/10840>>. Acesso em: 25 out. 2012.

CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S; SANTOS, E. V.; GONZÁLEZ, A. J.; BLESA, M.A. *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, 2001, Buenos Aires: **Red CYTED VIII-G**. Buenos Aires: *Comisión Nacional de Energía Atómica e Universidad Nacional de General San Martín*, 2001, Cap. 7, p. 143-163.

CESCONETTO NETO, G. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 2002. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

CHOI, W. *Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications*. *Catalysis Surveys from Asia*, Volume 10, N. 1, p. 16-28. Pohang, Korea, March 2006.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Governo decreta novos padrões para a qualidade do ar no Estado**: a atualização dos padrões é uma vitória rumo à melhoria do ar que respiramos em São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/noticia/510,Noticia>>. Acesso em: 01 mai. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Operação inverno 2012 – Qualidade do ar**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/ar/operacao-inverno/relatorio-op-inverno-2012.pdf>>. Acesso em: 20 mai. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2011**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 25 out. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2012**. 2013. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 01 mai. 2013.

COSTA, P. G. **Catalisador** [artigo científico]. 2002. Disponível em: <<http://www.oficinaecia.com.br/bibliadocarro/biblia.asp?status=visualizar&cod=83>>. Acesso em: 29 abr. 2013.

DANIEL, L. A. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável** [publicação técnica]. 2001. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/LuizDaniel.pdf>>. Acesso em: 01 mai. 2013.

DIAS, A. A. C.; ANDRADE-NETO, A. V.; MILTÃO, M. S. R. A atmosfera terrestre: composição e estrutura. **Caderno de Física da UEFS**. Feira de Santana, 2007. Volume 05, n. 1 e 2, pp. 21-40.

DORNELLES, K. A. **Absortância solar de superfícies opacas: métodos de determinação e base de dados para tintas látex acrílica e PVA.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DUPONT. (2005). **Polímeros, luz e ciência do TiO<sub>2</sub>.** Disponível em: <[http://www2.dupont.com/Titanium\\_Technologies/pt\\_US/tech\\_info/literature/Plastics/PL\\_B\\_Polymers\\_Light\\_Science.pdf](http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/pt_US/tech_info/literature/Plastics/PL_B_Polymers_Light_Science.pdf)>. Acesso em: 12 abr. 2013.

FERLING, F. **Gestão de bacias aéreas como instrumento de gestão ambiental: estudo de caso em projetos de geração de energia no Estado de São Paulo.** 2008. 129 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

FERREIRA, Ivete V. L. **Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário.** 2005. 187 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2005.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.; TRYK, D. *Titanium dioxide photocatalysis.* **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews** 1, p. 1-21. Japan, 2000.

GALVÃO FILHO, J. B. **Poluição do ar** [artigo científico]. 1989. Disponível em: <[www.consultoriaambiental.com.br](http://www.consultoriaambiental.com.br)>. Acesso em: 01 mai. 2013.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001**, Buenos Aires: **Red CYTED VIII-G.** Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica e Universidad Nacional de General San Martín, 2001, Cap. 3, p. 51-76.

GUERRINI, Gian L. **Photocatalytic cementitious materials: situation, challenges and perspective** [artigo científico]. 2010. Disponível em: <[http://www.worldcement.com/sectors//articles/Photocatalytic\\_Cementitious\\_Materials\\_Situation\\_Challenges\\_and\\_Perspectives.aspx](http://www.worldcement.com/sectors//articles/Photocatalytic_Cementitious_Materials_Situation_Challenges_and_Perspectives.aspx)>. Acesso em: 06 out. 2012.

HOWSTUFFWORKS. **Como funciona a chuva ácida** [artigo]. Ago. 2007. Disponível em: <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/chuva-acida4.htm>>. Acesso em: 25 out. 2012.

HUNGER, M. *et al.* **Photocatalytic degradation ability of cementitious materials: a modeling approach.** 2008. Trabalho apresentado à *1<sup>st</sup> International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*, Nanjing, 2008.

HÜSKEN G. *et al.* Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification. **Building and Environment.** The Netherlands, 2009. Edição 12, volume 44, p. 2463–2474.

IBHANDON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts.** Basel, mar. 2013. Edição 1, volume 3, p. 189-218.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. de A. B. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático.** Campinas, 2004, volume 3.

KAAN, C. C.; AZIZ, A. A.; IBRAHIM, S.; MATHESWARAN, M.; SARAVANAN, P. **Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review**. Studies on Water Management Issues. Ed. Dr. Muthukrishnavellaisamy Kumarasamy. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/studies-on-water-management-issues/heterogeneous-photocatalytic-oxidation-an-effective-tool-for-wastewater-treatment-a-review>>. Acesso em: 13 abr. 2013.

LACEY, Marina E. Q.; SCHIRMER, Waldir. N. O uso da fotocatalise para desinfecção e desodorização do ar interno. **Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, Guarapuava, mai./ago. 2008. V. 4, n. 2, p. 309-325.

LICCIULLI, Antonio *et al.* **Materiali Fotocatalitici**. Scienza e Tecnologia Dei Materiali Ceramici. Italy, 2008.

MAGGOS, T. *et al.* **Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub>-mortar panels**. *Environment Monitoring and Assessment*. V. 136, p. 35-44. Athens, Greece, 2008.

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

MARANHÃO, Flávio Leal. **Método para redução de manchas nas vedações externas de edifícios**. 2009. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2009.

MARANHÃO, F. L.; LOH, K.; JOHN, V.M. O uso da fotocatalise em materiais autolimpantes. **Téchne**. São Paulo, dez. 2008. Edição 141, p. 50-54.

MEDEIROS, Marcelo H. F. de. **Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos**. 2008. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2008.

MELO, João Victor S. de. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar**. 2011. 211f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

MELO, João Victor S. de *et al.* **Pavimento rígido de dupla camada com propriedade fotocatalítica para purificação do ar**. 2011. Trabalho apresentado ao 7º Congresso Brasileiro de Rodovias & Concessões e 7ª Exposição Internacional de Produtos para Rodovias, Foz do Iguaçu, 2011.

MELO, J. V. S. de, TRICHÊS, G. **Influência das condições climáticas na eficiência de revestimentos fotocatalíticos para purificação do ar**. 2011. Trabalho apresentado ao 5º Congresso de Infraestrutura de Transportes – CONINFRA, São Paulo, 2011.

MELO, J. V. S. de; TRICHÊS, G. **Nanomodificação da superfície de pavers para a purificação do ar em meio urbano**. 2010. Trabalho apresentado ao 6º Seminário Nacional – Modernas Técnicas Rodoviárias, Florianópolis, 2010.

MORAES, J.L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**. [S.l.], 2006, V. 29, n.1, p. 20-23.

MORAES, L. A. R.; AZEVEDO, E. B. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, Instituto de Química- IQ, São Paulo, 2010.

NICE, K. **Como funcionam os catalisadores** [artigo científico]. 2000. Disponível em: <<http://carros.hsw.uol.com.br/conversor-catalitico.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2013.

NOGUEIRA, Israel. **Chuva ácida e suas consequências** [artigo científico]. 2010. Disponível em: <<http://www.webartigos.com/artigos/chuva-acida/34721/>>. Acesso em: 25 out. 2012.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. [S.l.], jul. 1998. Volume 21, n.1, p. 69-72.

PINHO, Lucas M., CEDRAZ, Leonardo A. **A Importância do ozônio e seus efeitos no ambiente: propriedades, aplicabilidades e políticas ambientais** [artigo científico]. 2011. Disponível em: <<http://www.webartigos.com/artigos/a-importancia-do-ozonio-e-seus-efeitos-no-ambiente/61258/>>. Acesso em: 25 out. 2012.

ROCHETTO, Ursula Luana. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub>/UV**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2012.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 52.469, de 12 de dezembro de 2007**. São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2007/decreto%20n.52.469,%20de%2012.12.2007.htm>>. Acesso em: 25 out. 2012.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013**. São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto%20n.59.113,%20de%20023.04.2013.htm>>. Acesso em: 29 abr. 2013.

SANTOS, S. K. dos. **Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SIGNORETTI, Valdir Tesche. **Controle das emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e metais pesados quando se utilizam combustíveis alternativos e de alto teor de enxofre na indústria do cimento**. 2008. 232 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Engenharia Mecânica, Itajubá, 2008.

**APÊNDICE – Tabela de resultados dos ensaios de degradação.**

Corpo de prova	3	4	8	10	13	16	19	22	25	28	31	34	0	
% TiO2	3%	6%	10%	3%	6%	10%	3%	6%	10%	3%	6%	10%	-	
Espessura da argamassa (mm)	10	10	10	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-	
Demãos de solução TiO2	-	-	-	-	-	-	1	1	1	2	2	2	-	
Umidade	50%	65%	65%	54%	66%	65%	70%	62%	63%	43%	40%	42%	49%	
1º ESTÁGIO	00:00:00	26,41	25,02	25,87	26,25	25,02	25,03	24,21	24,84	24,75	27,15	26,98	25,33	28,15
	00:00:30	26,31	25,18	25,44	26,54	25,38	24,60	24,58	24,87	24,74	27,10	26,94	25,45	28,21
	00:01:00	26,52	25,27	26,10	26,43	25,58	24,81	24,15	25,10	24,95	27,30	27,07	25,22	28,62
	00:01:30	26,42	25,45	25,07	26,74	25,61	25,05	24,42	25,20	24,90	27,66	27,11	25,25	28,25
	00:02:00	26,57	25,46	24,84	26,68	25,77	24,94	24,13	25,38	24,94	27,58	27,07	25,31	28,52
	00:02:30	26,70	25,64	24,86	26,65	25,99	25,08	23,50	25,50	24,80	27,84	27,15	25,32	28,79
	00:03:00	26,71	25,64	24,72	26,76	26,13	25,24	24,38	25,45	25,00	27,94	27,27	25,35	28,11
	00:03:30	26,75	25,76	24,75	26,79	26,13	25,52	24,31	25,65	25,06	27,92	27,22	25,27	28,45
	00:04:00	26,70	25,79	24,79	26,80	26,12	25,37	24,55	25,65	24,97	27,99	27,33	25,42	28,58
	00:04:30	26,72	25,84	24,87	26,93	26,28	25,57	24,19	25,71	25,17	28,16	27,26	25,45	28,77
	00:05:00	26,83	25,81	24,69	26,84	26,31	25,45	24,22	25,75	25,24	28,09	27,42	25,50	28,80
	00:05:30	26,49	25,30	24,10	26,13	25,80	25,20	24,52	25,86	24,76	28,09	26,94	25,58	29,03
	00:06:00	26,23	24,91	23,45	25,05	25,48	25,13	24,53	25,50	24,64	28,10	26,71	25,53	29,04
	00:06:30	26,10	24,73	23,05	24,51	25,28	24,98	24,49	25,72	24,44	27,97	26,55	25,48	29,05
	00:07:00	26,02	24,57	22,70	23,79	25,06	25,10	24,37	25,65	24,55	27,91	26,48	25,41	29,10
00:07:30	25,84	24,50	22,56	23,31	24,99	25,00	24,66	25,68	24,48	27,94	26,35	25,37	29,11	
00:08:00	25,76	24,25	22,40	22,96	24,80	25,02	24,32	25,73	24,59	27,91	26,29	25,30	29,20	
00:08:30	25,62	24,25	22,30	22,73	24,73	25,06	24,43	25,62	24,55	27,82	26,23	25,32	29,26	
00:09:00	25,72	24,17	22,45	22,50	24,61	25,03	24,37	25,64	24,60	27,90	26,15	25,29	29,25	
00:09:30	25,59	24,01	22,28	22,19	24,57	25,10	24,48	25,64	24,56	27,82	26,16	25,30	29,11	
00:10:00	25,60	24,03	22,30	21,99	24,48	25,09	24,21	25,74	24,70	26,26	26,12	25,23	29,26	
00:10:30	25,63	24,10	22,36	21,93	24,50	25,19	24,62	25,65	24,70	25,70	26,09	25,20	29,19	
00:11:00	25,54	23,98	22,90	21,69	24,35	25,16	25,00	25,61	24,72	25,98	26,10	25,28	29,19	
00:11:30	25,55	23,90	22,27	21,59	24,26	25,14	24,48	25,63	24,78	26,31	26,10	25,19	29,35	
00:12:00	25,54	23,98	22,35	21,36	24,25	25,12	24,55	25,59	24,69	26,35	26,11	25,13	29,26	
00:12:30	25,61	23,85	22,70	21,37	24,29	25,04	24,20	25,76	24,74	26,40	25,98	25,04	29,29	
00:13:00	25,56	24,01	22,17	21,23	24,17	25,08	24,42	25,60	24,93	26,42	26,07	25,06	29,23	
00:13:30	25,44	24,00	22,38	21,09	24,05	25,27	24,20	25,76	24,84	26,60	26,09	25,01	29,26	
00:14:00	25,50	23,89	22,29	21,13	24,02	25,15	23,80	25,68	24,91	26,56	26,01	24,96	29,17	
00:14:30	25,59	23,86	22,35	20,98	24,06	25,08	24,29	25,59	24,78	26,46	26,06	24,92	29,14	
00:15:00	25,59	24,00	22,42	20,78	24,05	25,14	24,28	25,74	24,83	26,60	26,03	24,89	29,21	
00:15:30	25,53	23,92	22,38	20,88	24,01	25,15	24,37	25,75	24,92	26,59	26,11	24,87	29,10	
00:16:00	25,49	23,94	22,46	20,81	23,92	25,11	24,17	25,54	24,91	26,50	26,11	24,80	29,39	
00:16:30	25,55	23,83	22,36	20,74	23,96	25,13	24,26	25,67	24,89	26,50	26,09	24,82	29,31	
00:17:00	25,43	23,94	22,48	20,60	24,00	25,13	24,42	25,68	24,96	26,62	25,99	24,77	29,10	
00:17:30	25,40	23,98	22,26	20,57	23,86	25,04	24,44	25,65	25,05	26,68	26,04	24,71	29,18	
00:18:00	25,59	23,95	22,41	20,48	23,90	25,14	24,29	25,71	25,12	26,67	26,01	24,68	29,21	
00:18:30	25,60	23,82	22,30	20,46	23,82	25,19	24,18	25,62	25,09	26,66	26,10	24,73	29,18	
00:19:00	25,54	23,92	22,35	20,45	23,77	25,28	24,22	25,89	25,07	26,53	26,06	24,64	29,17	
00:19:30	25,53	23,91	22,46	20,34	23,74	25,18	24,00	25,85	24,99	26,72	26,02	24,62	29,18	
00:20:00	25,63	23,77	22,48	20,38	23,71	25,10	24,55	25,78	24,98	26,58	25,99	24,59	29,18	
00:20:30	25,45	23,94	22,45	20,28	23,82	25,21	24,21	25,71	25,11	26,58	26,03	24,51	29,05	
00:21:00	25,59	23,92	22,56	20,20	23,80	25,22	24,39	25,75	25,11	26,61	26,05	24,47	29,18	
00:21:30	25,52	23,80	22,49	20,24	23,71	25,27	24,10	25,67	25,13	26,61	26,12	24,43	29,08	
00:22:00	25,54	23,82	22,49	20,22	23,76	25,08	24,32	25,89	25,03	26,64	26,05	24,45	29,02	
00:22:30	25,53	23,90	22,46	20,19	23,61	25,22	24,53	25,82	25,06	26,59	26,01	24,42	28,99	
00:23:00	25,46	23,92	22,56	20,18	23,62	25,17	24,67	25,86	25,05	26,60	25,95	24,43	29,05	
00:23:30	25,58	23,91	22,56	19,98	23,58	25,17	24,48	25,82	25,34	26,57	26,02	24,39	29,09	
00:24:00	25,48	23,88	22,43	19,93	23,72	25,20	24,21	25,84	25,27	26,67	26,07	24,41	29,07	
00:24:30	25,58	23,92	22,43	20,09	23,54	25,16	24,60	25,82	25,11	26,63	26,10	24,38	28,82	
00:25:00	25,44	23,92	22,42	20,00	23,55	25,13	24,55	25,97	25,10	26,73	26,02	24,38	29,03	
00:25:30	25,87	24,11	22,70	21,08	24,04	25,59	24,40	25,97	25,32	26,81	26,12	24,46	29,12	
00:26:00	26,09	24,62	23,44	22,42	24,73	25,83	24,59	26,00	25,58	26,92	26,21	24,49	29,02	
00:26:30	26,42	24,91	24,06	23,39	25,04	26,13	24,71	25,99	25,72	26,95	26,25	24,52	29,05	
00:27:00	26,51	25,15	24,63	23,89	25,49	26,22	24,47	25,99	25,92	26,97	26,34	24,58	28,98	
00:27:30	26,49	25,39	24,95	24,52	25,65	26,37	24,41	26,00	25,82	27,14	26,58	24,62	29,05	
00:28:00	26,66	25,33	24,99	24,92	25,75	26,40	24,39	26,00	25,85	27,14	26,65	24,69	29,05	
00:28:30	26,71	25,61	25,21	25,39	25,85	26,55	24,72	26,00	26,01	27,26	26,79	24,73	28,99	
00:29:00	26,80	25,73	25,13	25,62	25,99	26,42	24,69	26,16	25,92	27,18	26,88	24,79	29,01	
00:29:30	26,84	25,83	25,26	25,92	26,08	26,44	24,58	26,00	25,94	27,12	26,95	24,89	29,05	
00:30:00	26,90	25,85	25,39	26,27	26,18	26,40	24,49	26,09	25,90	27,25	27,00	25,25	28,94	

Corpo de prova	3	4	8	10	13	16	19	22	25	28	31	34	0
% TiO2	3%	6%	10%	3%	6%	10%	3%	6%	10%	3%	6%	10%	-
Espessura da argamassa (mm)	10	10	10	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-
Demãos de solução TiO2	-	-	-	-	-	-	1	1	1	2	2	2	-
Umidade (%)	50%	65%	65%	54%	66%	65%	70%	62%	63%	43%	40%	42%	49%
Degradação (ppm)	1,50	2,08	3,93	7,00	2,77	1,57	0,92	0,66	1,57	2,46	1,47	1,12	0,30
Degradação (%)	5,68%	8,31%	15,19%	26,67%	11,07%	6,27%	3,80%	2,66%	6,34%	9,06%	5,45%	4,42%	1,07%