

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DE REVESTIMENTOS DE  $\text{TiO}_2$  EM  
SUBSTRATO CIMENTÍCIO

Autor: Jéssica Caroline Paiva Constantino

Orientador: Dr. Roberto Braga Figueiredo

Co-orientador: Dr. Manuel Houmard

2019

Jéssica Caroline Paiva Constantino

AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE DE REVESTIMENTOS DE  $\text{TiO}_2$  EM  
SUBSTRATO CIMENTÍCIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para elaboração da Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Dr. Roberto Braga Figueiredo

Co-orientador: Dr. Manuel Houmard

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2019

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	3
LISTA DE TABELAS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivo Geral.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	12
3.1.1. Estrutura cristalina.....	13
3.1.2. Propriedades do TiO <sub>2</sub> .....	14
3.2. Síntese sol-gel de TiO <sub>2</sub> .....	22
3.2.1. Descrição do processo.....	22
3.2.2. Técnicas de deposição.....	26
3.3. Materiais cimentícios.....	30
3.4. Recobrimento de dióxido de titânio em materiais cimentícios.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. Preparação de amostras de material cimentício.....	42
4.1.1. Confeção dos substratos.....	42
4.1.2. Síntese <i>sol-gel</i> .....	43
4.1.3. Deposição do filme.....	45
4.2. Técnicas de caracterização.....	45
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.2.2. Difração de raios-X.....	46
4.3. Avaliação fotoatividade.....	46
4.3.1. Medida do ângulo de contato.....	46
4.4. Degradação de Rodamina-B.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1. Difração de raios-X.....	48

5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
5.3. Degradação do corante Rodamina-B .....	57
5.4. AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	62
5.5. DISCUSSÃO.....	69
6. CONCLUSÕES .....	72
6.1. Sugestões de trabalhos futuros .....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

C758a

Constantino, Jéssica Caroline Paiva.

Avaliação da fotoatividade de revestimentos de  $\text{TiO}_2$  em substrato cimentício [recurso eletrônico] / Jéssica Caroline Paiva Constantino. – 2019.

1 recurso online (77 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo.

Coorientador: Manuel Houmard.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 73-77.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses.  
3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Processo sol-gel - Teses. I. Figueiredo, Roberto Braga. II. Houmard, Manuel. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU:620(043)

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	3
LISTA DE TABELAS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivo Geral.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	12
3.1.1. Estrutura cristalina.....	13
3.1.2. Propriedades do TiO <sub>2</sub> .....	14
3.2. Síntese sol-gel de TiO <sub>2</sub> .....	22
3.2.1. Descrição do processo.....	22
3.2.2. Técnicas de deposição.....	26
3.3. Materiais cimentícios.....	30
3.4. Recobrimento de dióxido de titânio em materiais cimentícios.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. Preparação de amostras de material cimentício.....	42
4.1.1. Confeção dos substratos.....	42
4.1.2. Síntese <i>sol-gel</i> .....	43
4.1.3. Deposição do filme.....	45
4.2. Técnicas de caracterização.....	45
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	45
4.2.2. Difração de raios-X.....	46
4.3. Avaliação fotoatividade.....	46
4.3.1. Medida do ângulo de contato.....	46
4.4. Degradação de Rodamina-B.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1. Difração de raios-X.....	48

5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
5.3. Degradação do corante Rodamina-B .....	57
5.4. AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	62
5.5. DISCUSSÃO.....	69
6. CONCLUSÕES .....	72
6.1. Sugestões de trabalhos futuros .....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura cristalina da anatase (a), rutilo (b) e broquita (c). .....	13
Figura 3.2 - Bandas dos materiais condutores, semi-condutores e isolantes.....	15
Figura 3.3 - Estruturas das bandas de valência e condução da titânia - adaptado. ....	16
Figura 3.4 - Mecanismo de absorção da luz pelo TiO <sub>2</sub> . BV: Banda de valência; BC: Banda de condução .....	18
Figura 3.5 - Ângulo de contato entre o substrato e o líquido.....	20
Figura 3.6 - Superhidrofilicidade de superfícies recobertas por titânia. ....	21
Figura 3.7 - Ângulos de contato medidos até que a hidrofilicidade ter sido atingida com iluminação UV.....	21
Figura 3.8 - Processo de gelação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).....	24
Figura 3.9 - Obtenção de aerogel e xerogel. ....	25
Figura 3.10 - Etapas da deposição via spin-coating.....	27
Figura 3.11 - Processo esquemático da deposição de filmes por dip-coating. ....	28
Figura 3.12 - Configuração básica do método de deposição por aerossol.....	29
Figura 3.13 - Micrografias da superfície das amostras recobertas por 3 tipos TiO <sub>2</sub> cristalina comercial .....	33
Figura 3.14 – Micrografias das amostras de cimento após a exposição à radiação em diferentes tempos. ....	34
Figura 3.15 - Evolução da degradação de rodamina-B nas amostras de cimento. ....	35
Figura 3.16 - Variação da espessura do recobrimento em função do número de ciclos depositados de titânia por spin-coating.....	36
Figura 3.17 - Imagens da superfície dos filmes, variando-se a quantidade de ciclos depositados.....	37
Figura 3.18 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV.....	38
Figura 3.19 - Variação do ângulo de contato em função da uniformidade dos filmes para 5, 20 e 60 min de iluminação UV. ....	38
Figura 3.20 - Medição do ângulo de contato da superfície da amostra .....	40
Figura 3.21 - Gráfico representando a diminuição percentual do ângulo de contato após 4 dias de exposição à radiação UV. ....	40



Figura 4.1 - Metodologia utilizada no desenvolvimento da pesquisa.....	42
Figura 4.2 - Difração de raios-X do filme amorfo e cristalino depositados em substrato de alumínio. ....	45
Figura 5.1 - Difratoogramas nas amostras Cem com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio. ....	48
Figura 5.2 - Difratoogramas nas amostras Cem-SA com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio. ....	49
Figura 5.3 - Difratoogramas nas amostras Cem-Q com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio. ....	50
Figura 5.4 - Micrografias da superfície dos substratos (a) Cem, (b) Cem-SA e (c) Cem-Q.....	51
Figura 5.5 - EDS nas amostras sem recobrimento a fim de verificar sua composição elementar.....	52
Figura 5.6 - Micrografias do substrato Cem com (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 5 camadas de filme de dióxido de titânio. ....	53
Figura 5.7 - Pasta de cimento com f a/c 0,2 sem filme de dióxido de titânio: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida da imagem. ....	54
Figura 5.8 - Pasta de cimento com fator a/c 0,2: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) EDS na partícula; e (c) EDS no filme de dióxido de titânio. ....	55
Figura 5.9 - Pasta de cimento com f a/c 0,2 com 5 camadas de filme de dióxido de titânio: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida da imagem. ....	55
Figura 5.10 - Micrografias do substrato Cem-SA com (a) 1 e (b) 5 camadas de filme de dióxido de titânio ....	56
Figura 5.11 - Micrografias do substrato Cem-Q com (a) 1 e (b) 5 camadas de filme de dióxido de titânio ....	56
Figura 5.12 - Fotodegradação em substrato de vidro sem recobrimento de filme de dióxido de titânio. ....	57
Figura 5.13 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem com e sem recobrimento de TiO <sub>2</sub> cristalino.....	58

Figura 5.14 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem-Q. .....	60
Figura 5.15 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem- SA. ....	61
Figura 5.16 - Ângulo de contato das amostras Cem sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas. ....	62
Figura 5.17 - Ângulo de contato das amostras Cem-Q sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas.....	63
Figura 5.18 - Ângulo de contato das amostras Cem-SA sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas.....	64
Figura 5.19 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem.....	65
Figura 5.20 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem-Q. ....	66
Figura 5.21 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem-SA. ....	67
Figura 5.22 - Variação percentual do ângulo de contato em função do número de camadas para os substratos Cem, Cem-Q e Cem-SA .....	68
Figura 5.23 - Variação do ângulo de contato em graus em função do número de camadas para os substratos Cem, Cem-Q e Cem-SA. ....	69

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1- Propriedades físicas e cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita.	14
Tabela 3.2 - Principais compostos do cimento .....	30
Tabela 3.3 - Percentual de TiO <sub>2</sub> nas amostras .....	39

## RESUMO

Os materiais cimentícios estão continuamente expostos a diversos poluentes atmosféricos, microorganismos e a diferentes condições climáticas causando mudanças nas propriedades destes materiais. Trabalhos de reparação e restauração são realizados para evitar e controlar tais mudanças, porém não eliminam o problema completamente devido aos efeitos dos poluentes atmosféricos e de micro-organismos ainda desconhecidos dos materiais cimentícios. Para solucionar tais problemas, pesquisadores têm utilizados recobrimentos para aprimorar algumas propriedades dos materiais à base de cimento. Neste trabalho foi desenvolvido recobrimento com dióxido de titânio, com estrutura cristalina anatase, e foi feito recobrimento de 3 substratos cimentícios com substituição de sílica ativa e quartzo. Este material recoberto, quando exposto à radiação UV, desenvolve propriedades fotocatalíticas e pode apresentar super-hidrofilicidade foto induzida. Estas propriedades foram avaliadas através de testes de degradação de Rodamina B e de medidas de ângulo de contato da água. Os resultados mostraram um aumento da taxa de degradação de Rodamina B e redução do ângulo de contato da água quando as amostras são submetidas a radiação UV. Não foram observadas diferenças acima da faixa de erro entre amostras de cimento puro (Cem) ou amostras com adição de quartzo (Cem-Q) ou sílica ativa (Cem-SA) em relação ao comportamento do recobrimento.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio; Recobrimento; Materiais cimentícios; Sol-gel

## ABSTRACT

Cementitious materials are continuously exposed to a variety of atmospheric pollutants, microorganisms and to different weather conditions causing changes in the properties of these materials. Repair and restoration works are being done to prevent and control such changes, although the problem isn't completely eliminated due to the effect of atmospheric pollutants and microorganisms still unknown from cementitious materials. To solve such problems, researches have been using coating to improve some of the cement-based materials' properties. The objective of this work was to develop a titanium dioxide coating that after exposed to UV radiation, starts to have self-cleaning properties and helps the air purification. However, its application in cementitious materials still presents some technological difficulties, given that the imperfections and superficial porosity of these materials hinder the deposition of a uniform layer. The aim of this present work was to develop a titanium dioxide coating, with the crystalline form anatase, and cementitious substrates were coated. When exposed to UV radiation, this material starts to present properties like self-cleaning, photocatalytic, and helps the air purification. Static water contact angle and RhB degradation were used to assess the photo-induced activity of the films. It was noticed an increase in the rate of degradation of RhB and a decrease on static water contact angle when exposed to UV radiation. All the substrates exhibit a significant increase in photoactivity after UV exposition. The results suggest that the pastes with addition did not present any significant differences in coating behavior.

**Keywords:** Titanium dioxide; Coatings; Cementitious materials

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios, principalmente os presentes em ambientes exteriores, estão diretamente e continuamente expostos a diversos poluentes atmosféricos, microorganismos e a diferentes condições climáticas. Por esta razão, sua durabilidade é menor assim como seu processo de deterioração é acelerado, levando a importantes mudanças nas propriedades destes materiais, inclusive nas estéticas (MAURY e BELIE, 2010).

Ainda de acordo com Maury e Belie (2010), são adotadas práticas para evitar e controlar a mudança de coloração dos materiais cimentícios, tais como o uso de aditivos, selantes, pinturas, assim como trabalhos de reparo e restauração. Porém, estas ações não eliminam completamente o problema devido aos efeitos dos poluentes atmosféricos e dos micro-organismos ainda desconhecidos dos materiais cimentícios. Por outro lado, além dos custos diretos com manutenção, existem também os custos indiretos como os ambientais e operacionais que também deveriam ser considerados no desenvolvimento de soluções para tais problemas. Para isto, é necessária a criação de materiais cimentícios mais eficientes, inovadores e ambientalmente amigáveis.

Muitos pesquisadores têm utilizado os recobrimentos como forma de aprimorar algumas propriedades aos materiais cimentícios, de modo a diminuir seus efeitos ao ambiente e melhorar a durabilidade. O recobrimento de dióxido de titânio na sua estrutura anatase é um dos novos materiais que vêm sendo estudados por possuírem propriedades que promovem a autolimpeza e auxiliam na purificação do ar. Estas propriedades existem quando o material é exposto à luz UV alterando suas propriedades (CHEN e POON, 2009).

Maury e Belie (2010) afirmam ainda que o dióxido de titânio anatase pode ser usado para aumentar a vida útil dos materiais cimentícios. A titânia aplicada em materiais a base de cimento pode contribuir para as propriedades de autolimpeza, e auxiliam na purificação do ar devido à atividade fotocatalítica que é ativada pela luz UV, complementam Chen e Poon (2009).

A síntese do dióxido de titânio e a sua aplicação como revestimento em materiais cimentícios ainda apresenta dificuldades tecnológicas. Uma forma comum de produção é através da técnica *sol-gel*, mas as imperfeições e a porosidade superficial dos materiais cimentícios dificultam a deposição de uma camada uniforme. A interação entre os diferentes materiais deve ser capaz de permitir boa adesão química do revestimento ao substrato. Além disso, as melhores propriedades do dióxido de titânio são obtidas após cristalização por tratamento térmico do material depositado.

Entre as aplicações diversas, revestimentos de dióxido de titânio podem ser aplicados sobre as superfícies dos materiais cimentícios facilitando seu contato com a radiação solar, conferindo aos materiais propriedades auto limpantes e despoluentes. Com isto, obteremos melhorias relacionadas à manutenção além de materiais ambientalmente amigáveis, reduzindo a frequência e custo de ações de limpeza.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo principal desenvolver recobrimentos de dióxido de titânio anatase que tenha propriedade autolimpante fotoinduzida para recobrir materiais cimentícios.

### 2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse estudo podem ser divididos da seguinte forma:

- (1) Desenvolver soluções de titânia pelo método sol-gel;
- (2) Depositar filmes de  $\text{TiO}_2$  anatase no substrato de material cimentício pela técnica de deposição *spin-coating*;
- (3) Avaliar o ângulo de contato entre o substrato recoberto e a água após exposição à luz UV;
- (4) Avaliar a propriedade autolimpante através da exposição à luz UV (com a finalidade de verificar sua super-hidrofilicidade fotoinduzida);
- (5) Avaliar as propriedades de adesão do filme ao substrato;



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

Há cerca de 300 anos, a existência de centenas de novos elementos foi comprovada e um dos mais importantes e abundantes é o titânio. Por ser um metal dúctil, de baixa densidade e de alta resistência mecânica, ele possui diversas aplicações na produção de vários materiais como: implantes ósseos, materiais esportivos leves, estrutura de veículos (aviões e bicicletas), entre outros. Desta forma, este metal pode ser utilizado em qualquer demanda por ductibilidade combinada a baixo peso e altas resistências mecânica, química e térmica (MACWAN *et al*, 2011).

Porém, apesar de todas essas aplicações, cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas na forma de óxido (FILHO, 2007). O dióxido de titânio, também conhecido como titânia, é um material interessante por apresentar um custo relativamente baixo, alta velocidade de reação a condições ambientes (NONAMI *et al*, 2004), fotoestabilidade, não é tóxico e apresenta estabilidade química (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Além disso, é eficiente sob irradiação solar fraca sem ambiente atmosférico, e apresenta boa resistência a ácidos (CHEN e POON, 2009).

Este óxido é pigmento mais branco e brilhante produzido industrialmente, sendo sua produção mundial em torno de 4,5 milhões de toneladas por ano e seus principais usos estão em tintas e revestimentos, plásticos, papéis, tintas de impressão, pastas de dentes, entre outros. Quando exposto à luz contendo raios UV, mecanismos de purificação do ar, auto-limpeza e antimicrobianos podem ser espontaneamente e simultaneamente gerados em superfícies que contêm o dióxido de titânio, devido à sua fotoatividade (MAURY e BELIE, 2010).

Além disso, sua fotoatividade é compatível com materiais de construção tradicionais sem alterar seu desempenho, como o cimento (MACWAN *et al*, 2011). O uso do dióxido de titânio pode servir como material fotocatalítico assim como tem sido

aplicado em materiais de construção exterior como telhas, vidros, argamassa de cimento, entre outros (CHEN e POON, 2009).

### 3.1.1. Estrutura cristalina

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas, são elas: rutilo, anatase e broquita. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetragonais, enquanto a broquita apresenta estrutura ortorrômbica, conforme representado pela figura 3.1 (MAURY e BELIE, 2010).

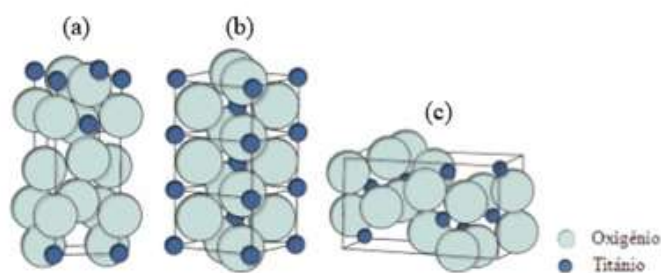


Figura 3.1 - Estrutura cristalina da anatase (a), rutilo (b) e broquita (c).  
Fonte: Melo, 2011

Rutilo é a forma estável, enquanto anatase e broquita são metaestáveis. Ao serem submetidas a aquecimento, anatase e broquita se transformam em rutilo (MAURY *et al.*, 2010). A fase termodinamicamente estável está também relacionada ao tamanho do cristal: a anatase é estável para tamanhos de cristalito inferiores a 11 nm, a broquita entre 11 nm e 35 nm e rutilo para tamanhos superiores a 35 nm (CHEN *et al.*, 2007 e ZHANG e BANFIELD, 2000). Tais diferenças de arranjo e estrutura cristalina resultam em propriedades distintas para cada fase, como representado pela tabela 3.1.

Tabela 3.1- Propriedades físicas e cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita.  
(Fonte: WINKLER, 2013)

Propriedades	Rutilo	Anatase	Broquita
Estrutura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
a (nm)	0,4594	0,3785	0,9184
b (nm)	0,4594	0,3785	0,5447
c (nm)	0,2958	0,9514	0,5245
Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )	62,07x10 <sup>-3</sup>	136,25x10 <sup>-3</sup>	257,38x10 <sup>-3</sup>
Dureza de Mohls	6,5 – 7,0	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,2 – 4,3	3,8 – 3,9	3,9 – 4,1
Temperatura de fusão (°C)	1830-1850	Transforma em rutilo	Transforma em rutilo

A fase broquita por possuir um maior volume de célula (uma célula unitária com 8 unidades de TiO<sub>2</sub>), é complexa e difícil de ser sintetizada. A anatase assim como o rutilo absorvem apenas raios ultravioletas (MACWAN *et al*, 2011). Por possuir um menor *band-gap*, o rutilo tem uma foto-resposta que permite absorver os raios próximos à faixa de luz visível, e poderia ser mais eficiente para uso como fotocatalisador (LI *et al*, 2007). Porém, a fase anatase apresenta maior atividade fotocatalítica apesar de não apresentar estabilidade quando submetida a altas temperaturas, de aproximadamente 600 graus (GUPTA e TRIPATHI, 2011). Alta densidade de sítios ativos de adsorção, recombinação mais lenta e uma maior mobilidade dos elétrons conferem a anatase um melhor desempenho quando comparada ao rutilo (KALEJI *et al*, 2011).

### 3.1.2. Propriedades do TiO<sub>2</sub>

#### 3.1.2.1 Propriedades semi-condutoras

Do ponto de vista da condução de corrente elétrica, os materiais podem ser divididos em geral como condutores, semicondutores e isolantes. Entre as bandas de elétrons, há uma com o maior nível de energia (orbital do elétron mais distante do núcleo) que é a banda de valência (BV), geralmente não ocupada por elétrons, e a outra é chamada de banda

de condução (BC), que é a camada mais externa com maior nível de energia. A energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é chamada de *gap*, que é como um obstáculo que os elétrons devem passar para que se tornem livres. A quantidade de energia necessária para essa “passagem” é a chamada energia de *band-gap* (ZHAO *et al*, 2008). O esquema da figura 3.2 apresenta esquematicamente um comparativo das bandas dos materiais condutores (uma das configurações), semicondutores e isolantes.

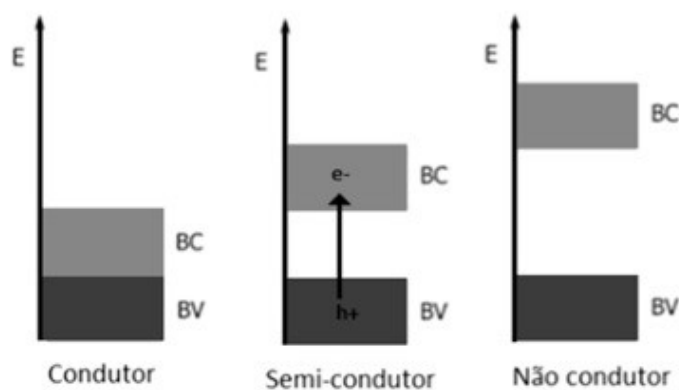


Figura 3.2 - Bandas dos materiais condutores, semi-condutores e isolantes.  
(Fonte, TREVIZANI, 2012)

A organização dos elétrons nos átomos dos semicondutores é caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Para que seja fotoexcitado, cada semicondutor tem uma energia mínima necessária para que o elétron seja promovido de uma banda à outra, associada a um comprimento de onda (FELTRIN *et al*, 2013). O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck (equação 3.1):

$$\lambda = \frac{hc}{E_{bg}} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde  $E_{bg}$  é a energia de *band gap* (eV, elétron-volt) ou energia de ativação (para o  $\text{TiO}_2$  anatase  $E_{bg}=3,2$  eV),  $h$  é a constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  representa a velocidade da luz ( $2,998 \times 10^8$  m/s), e  $\lambda$  o comprimento de onda (nm).

Em geral, o estado fotoexcitado de um semicondutor é instável e pode facilmente quebrar. No entanto, o óxido de titânio se mantém altamente estável mesmo quando fotoexcitado, por isso é considerado um excelente fotocatalisador (GUPTA e TRIPATHI, 2011). Três fatores da estrutura de bandas estão diretamente relacionados à eficiência da fotocatalise de um semicondutor: a energia de *gap*, posição do ponto mais baixo da banda de condução (BC), assim como a posição do ponto mais alto da banda de valência (BV) (FUJISHIMA *et al*, 2000). A energia de band-gap influencia na fotocatalise pois quanto maior a energia de band-gap, mais energia o material deve receber para que pares-eletrons buracos sejam formados para que se inicie a fotoatividade. O esquema da figura 3.3 representa os pontos mais altos e baixos das respectivas bandas (FUJISHIMA *et al*, 2000 - adaptado).

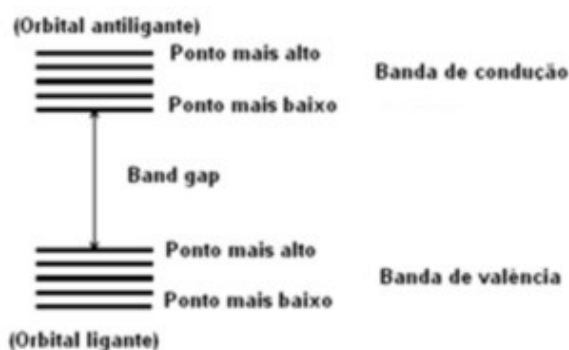


Figura 3.3 - Estruturas das bandas de valência e condução da titânia - adaptado.  
(Fonte: FELTRIN, 2013)

Materiais semicondutores nanoparticulados, aqueles que possuem diâmetro entre 1 e 100 nanômetros (MACWAN *et al*, 2011), possuem algumas propriedades peculiares e a descoberta destas propriedades têm levado à inovações em diferentes campos da ciência e da tecnologia (KHAIRUTDINOV, 1998). As nanopartículas possuem características causadas principalmente pela superfície como a elevada área superficial específica, que é importante para o processo fotocatalítico na superfície dos semicondutores. Fatores como pequeno comprimento de onda, que implica em altas frequências e altas energias,

também são fatores que tornam materiais nanoparticulados interessantes para o uso da fotocatalise(KHAIRUTDINOV, 1998).

### 3.1.2.2 *Propriedades fotocatalíticas*

A fotocatalise consiste na quebra de uma molécula, por meio do uso de cargas positivas e negativas que são formadas na superfície de um catalisador que é, por sua vez, excitado pela luz UV (LACEY e SCHIRMER, 2008). Em 1963, a fotocatalise foi descoberta por Fujishima (GUPTA e TRIPATHI, 2011) através de um experimento em que foi observada a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio. Neste experimento, bolhas de ar subiram à superfície após o dióxido de titânio ter sido exposto a uma solução aquosa sob luz UV de intensidade forte, entretanto, as mesmas “sumiam” quando a iluminação era desligada.

Propriedades fotocatalíticas são aquelas que conferem ao material a capacidade de induzir uma reação química após ser exposta à luz, sem permitir que a substância em si seja consumida (SHAN *et al*, 2010). Superfícies fotocatalíticas têm ganhado popularidade e os materiais fotocatalíticos são utilizados para purificação do ar, espalhamento da água e descontaminação de superfícies (PELAEZ *et al*, 2012).

O desempenho de fotocatalisadores pode ser afetado por fatores ambientais, como comprimento de onda e intensidade da luz, umidade relativa, temperatura, entre outros. Além disso, a taxa de reação fotocatalítica depende muito da absorção da radiação do fotocatalisador; estudos revelaram um aumento na taxa de degradação com o aumento da intensidade de luz (GAYA e ABDULLAH, 2008).

A absorção de raios na faixa ultravioleta promove reações fotocatalíticas. No dióxido de titânio a absorção dos raios ultravioletas ocorre com um comprimento de onda de 388 nm ou menor, que possui um nível menor de energia (FUJISHIMA *et al*, 2000). A região do espectro eletromagnético entre 300 e 3000 nm, denominada de espectro solar, representa o conjunto de radiações geradas pelo sol e a radiação ultravioleta (UV) é a

parte do espectro referente aos comprimentos de onda menores que 400 nm (DORNELLES, 2008).

A titânia possui um *band-gap* de 3,0 a 3,2 eV entre as bandas de valência e de condução (FELTRIN, 2013), isto significa que o dióxido de titânio é um semicondutor que ao absorver energia eletromagnética superior a 3,2 eV (ou radiação de comprimento de onda menor que 388 nm), tem seus elétrons (e-) promovidos da banda de valência à banda de condução, conforme representado pela figura 3.4.

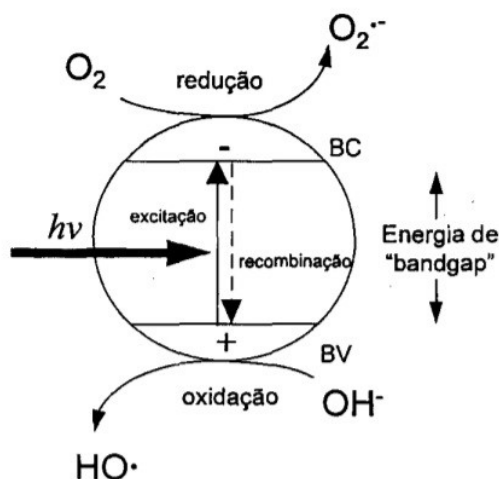


Figura 3.4 - Mecanismo de absorção da luz pelo TiO<sub>2</sub>. BV: Banda de valência; BC: Banda de condução (Fonte: Nogueira e Jardim, 1998)

A fotocatalise na titânia se dá da seguinte forma: quando rutilo e anatase são irradiados com luz de 413 nm e 388 nm respectivamente, os elétrons da banda de valência sobem à banda de condução. Ao mesmo tempo buracos positivos são criados correspondendo ao número de elétrons que saltaram para a banda de condução (FUJISHIMA *et al*, 2000). Em um semicondutor com um largo *gap*, os elétrons da banda de valência não saltam para a banda de condução, entretanto, se a energia é aplicada externamente, os elétrons na banda de valência conseguem subir para a banda de condução gerando desta forma buracos (GUPTA e TRIPATHI, 2011). Este é um estado excitado de alta energia e pouca estabilidade, em que o elétron e o buraco devem reagir com as moléculas receptoras e doadoras adsorvidas na superfície do material. Porém, se este processo não acontecer rapidamente, a reação é interrompida pela recombinação (o retorno do elétron ao seu estado fundamental) uma vez que no momento em que o fornecimento de energia

é interrompido, o fotocatalisador retorna ao seu estado inicial inativo (LACEY e SCHIRMER, 2008).

Para estas aplicações a fase anatase é preferencial ao rutilo por possuir uma maior área superficial, alta densidade de sítios de adsorção, uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons (KALEJI *et al*, 2011). O rutilo tem uma foto-resposta que se estende um pouco para a região da luz visível, e poderia ser mais eficiente para uso como fotocatalisador (GUPTA e TRIPATHI, 2011), entretanto ele apresenta altas taxas de recombinação de cargas. Esta recombinação de portadores de carga rápida compete com o aprisionamento de carga e transferência, e conseqüentemente, limita a eficiência dos processos fotocatalíticos (LI *et al*, 2007).

A estrutura cristalina, tamanho e forma das partículas, área superficial, porosidade, atmosfera de queima, volume da amostra, taxa de aquecimento, tempo de imersão, impurezas, microestrutura e outros fatores afetam a atividade fotocatalítica da anatase (PELAZ *et al*, 2012). Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a área superficial específica. Altas áreas superficiais específicas levam a um aumento nas taxas de reação química, e possuem um maior percentual de átomos na superfície se comparado aos átomos internos (MACWAN, 2011).

### **3.1.2.3 Propriedades de superhidrofilicidade fotoinduzidas**

Em materiais recobertos à base de titânia irradiados por raios ultravioletas (UV), o ângulo de contato da água decresce até que se torne quase zero (WANG *et al*, 1997). Este fenômeno é chamado de superhidrofilicidade fotoinduzida (MACHIDA *et al*, 1999) e é uma das características mais reportadas dos materiais recobertos por dióxido de titânio (FUJISHIMA e ZHANG, 2006). Materiais superhidrofílicos permitem a água se espalhar completamente em toda a superfície ao invés de permanecerem como gotas, podendo facilitar a limpeza do material (YU *et al*, 2001).

Para qualificar a molhabilidade da superfície são realizadas medições do ângulo de contato entre a água e a superfície. Quanto mais próximo de zero é o ângulo de contato,



mais molhada a superfície fica (superhidrofílicas). Analogamente, a ausência de molhamento ocorre quando o ângulo é próximo a 180°. Entre 0° e 180° há um molhamento parcial da superfície. O molhamento ocorre quando as moléculas do líquido possuem maior força de interação com a superfície do substrato do que com elas mesmas (RESENDE, 2014). A figura 3.5 representa as gotas de água e os respectivos ângulos entre as mesmas e a superfície.





Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
			
$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Figura 3.5 - Ângulo de contato entre o substrato e o líquido.  
(Fonte: Oliveira, 2011 - adaptado)

Em filmes finos de dióxido de titânio, o ângulo de contato se torna nulo ou praticamente nulo durante exposição aos raios ultravioletas (UV). Entretanto o ângulo aumenta rapidamente em ambientes sem a presença da luz (MACHIDA *et al*, 1999). A superhidrofilia facilita a limpeza de superfícies uma vez que a água forma um filme entre a superfície e as partículas de sujeira facilitando a remoção destas. A figura 3.6 ilustra a ação de limpeza de uma superfície hidrofílica.

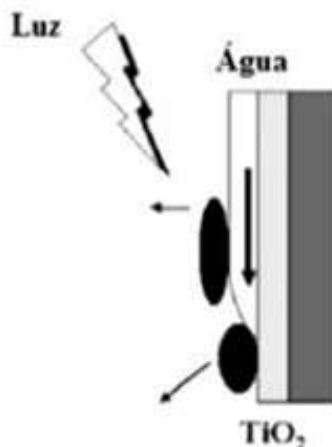


Figura 3.6 - Superhidrofilicidade de superfícies recobertas por titânia.  
(Fonte: Fujishima e Zhang - adaptado, 2006)

Recobrimentos de titânia são utilizados em outros tipos de substrato, conforme fizeram Arturi *et al* (2015). Em um substrato de vidro, o recobrimento de titânia obtido através do precursor tetraisopropóxido de titânio foi depositado através da técnica *dip-coating*. Após a exposição à radiação UV, foram avaliadas a molhabilidade do material e eficiência fotoativa através da redução do ângulo de contato entre a água e o filme. Os autores concluíram que o tempo de exposição (100 minutos) foi o fator que influenciou a superhidrofilicidade, conforme mostram as imagens da figura 3.7.

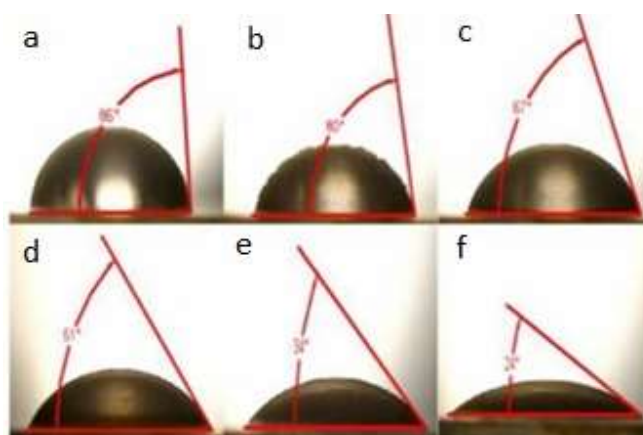


Figura 3.7 - Ângulos de contato medidos até que a hidrofilicidade ter sido atingida com iluminação UV.  
a)  $\theta=86^\circ$ ; b)  $\theta=80^\circ$ ; c)  $\theta=67^\circ$ ; d)  $\theta=51^\circ$ ; e)  $\theta=34^\circ$ ; f)  $\theta=24^\circ$  (Fonte: Arturi et al, 2016)

## 3.2. Síntese sol-gel de TiO<sub>2</sub>

### 3.2.1. Descrição do processo

Nanopartículas de dióxido de titânio cristalinas podem ser sintetizadas de vários métodos físicos e químicos. A escolha do método tem influencia sobre as partículas através da forma, tamanho e nas suas propriedades físicas e químicas (MASALA e SESHADRI, 2004).

Os métodos físicos envolvem geralmente deposição de vapor que consistem em subdividir precursores em nanopartículas. Os métodos químicos envolvem redução de íons metálicos em átomos metálicos na presença de agentes estabilizantes, seguido pelo controle de agregação dos átomos (CHEN e LIU, 2011). Vantagens como formar componentes óxidos bem definidos, dopar um material com extrema pureza e sintetizar monólitos a temperaturas mais baixas fazem da síntese de nanopartículas por métodos químicos, como o método sol-gel, comprovadamente mais eficaz do que métodos físicos (BISCHOFF e ANDERSON, 1995).

A titânia sintetizada em laboratório oferece as vantagens de controle da estequiometria, do tamanho e forma das nanopartículas (através do uso de um surfactante, por exemplo), controle da homogeneidade do produto, além do controle da cristalinidade e estabilidade da fase. Por possuir maior área superficial específica do que a titânia comercial, o material sintetizado em laboratório apresenta uma maior atividade fotocatalítica (GUPTA e TRIPATHI, 2011).

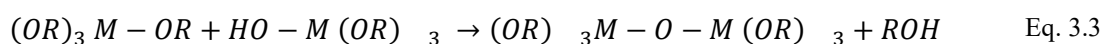
O processo sol-gel é um método de síntese química, que foi descoberto em meados do século XIX (HENCH e WEST, 1990). Foi descoberto o potencial do método para a produção de géis altamente homogêneos permitindo desta forma, a síntese de várias composições de cerâmicas (SEGAL, 1997).

Este é um método que se baseia no preparo e na manipulação controlada de certas suspensões coloidais, podendo gerar uma ampla variedade de composições e

morfologias variando-se apenas concentração, temperatura de preparo e pH (FILHO, 2007). A palavra *sol* é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais em um fluido, enquanto o *gel* é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais ou de cadeias poliméricas (MELO, 2011).

O processo *sol-gel* pode ser definido como uma rota capaz de sintetizar óxidos inorgânicos através das seguintes etapas: preparação de um sol, que pode ser definido como a dispersão de partículas coloidais em um líquido; gelação do sol, em que ocorre o estabelecimento de ligações químicas entre as partículas do sol induzindo à formação de um gel; e por fim a remoção do solvente (MONTES, 2009).

A obtenção de sóis estáveis e com partículas de dimensões nanométricas parte de precursores de alcoóxidos reagidos com água (GOTIC *et al*, 1996). Durante o processo sol-gel ocorrem reações de hidrólise (eq. 3.2) e condensação (eq. 3.3), onde “M” representa o Ti ou outros metais e “R” um ligante orgânico. As de hidrólise ocorrem por um ataque dos átomos de oxigênio das moléculas de água, e em seguida ocorre a condensação, ou seja, a remoção das espécies protonadas como o álcool ou água (BRANDÃO, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990). A síntese de titânia por sol-gel ocorre a partir de um precursor como o tetraisopropóxido de titânio ou o tetracloreto de titânio (KALEJI *et al*, 2011).



Na etapa de gelação, o gel ainda em estrutura líquida é envelhecido para que desenvolva uma estrutura mais rígida (MAMANI, 2009). Em sistemas coloidais, os géis resultam da agregação linear de partículas primárias que ocorre pela alteração das condições físico-químicas da suspensão. Desta forma, a gelação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares. A figura 3.8 ilustra o processo de gelação (ALFAYA e KUBOTA, 2002).

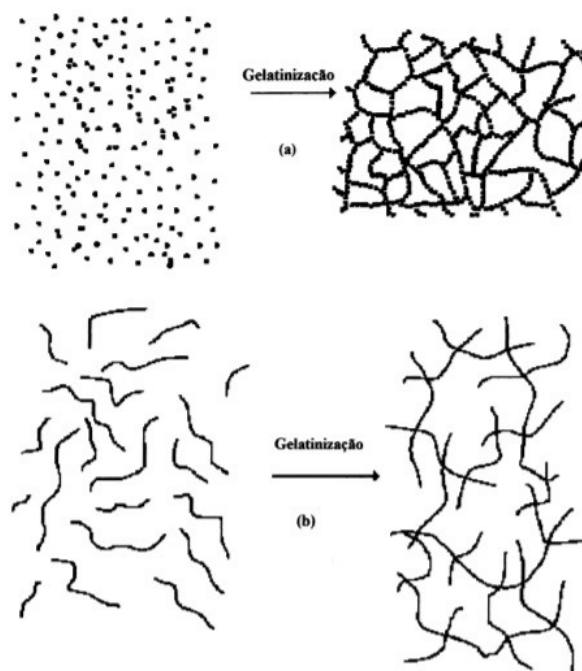


Figura 3.8 - Processo de gelação para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).  
(Fonte: Alfaya e Kubota, 2002)

Para eliminar o solvente, é realizada a etapa de secagem. O processo de secagem que resulta na formação do xerogel é feito por evaporação, que através da pressão capilar, leva ao encolhimento da rede do gel. Após a etapa de secagem, o xerogel possui seu volume reduzido de 5 a 10 vezes se comparado ao seu volume inicial (BRANDÃO, 2008).

Quando a extração do solvente é forçada, através de altas temperaturas e pressões, obtêm-se o aerogel. Para produzir o aerogel, o líquido é comprimido acima da pressão crítica e em seguida, a temperatura é aumentada de maneira que a expansão térmica leva o sistema para o domínio gasoso sem a perda da continuidade (SANTOS, 1987).

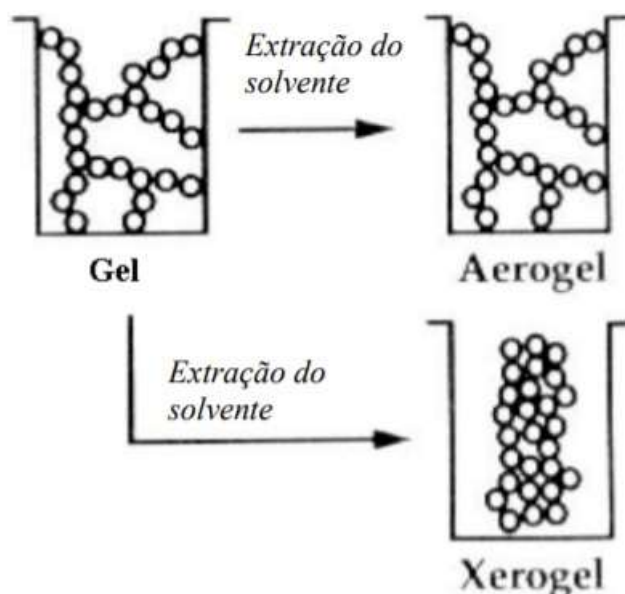


Figura 3.9 - Obtenção de aerogel e xerogel.  
(Fonte: Morais, 2002)

Cada etapa do processo tem influência nas propriedades morfológicas do material final. Num primeiro momento, a cinética das reações de hidrólise e condensação é determinante uma vez que dependendo das velocidades das reações, o sistema pode gerar partículas maiores ou menores, que conseqüentemente influenciará nas características físico-químicas dos sóis e géis. Desta forma, a temperatura do sistema, a quantidade e a natureza dos eletrólitos e do líquido dispersante, a quantidade e o tipo de precursor além do próprio pH do sistema influenciam nos materiais formados (JIANG *et al*, 2003).

Através da síntese de titânia através do processo *sol-gel* são obtidos materiais amorfos. Desta forma, para que estruturas cristalinas sejam obtidas, é necessário que um processo de cristalização seja realizado logo após a secagem. Este processo de cristalização é feito através de tratamentos térmicos que são comumente utilizados para manipular as propriedades físicas de um catalisador e para melhorar seu desempenho (SHAN *et al*, 2010).

Na calcinação de óxidos hidratados, os potenciais resíduos orgânicos não voláteis à temperatura ambiente e a água da estrutura polimérica ou coloidal são removidos para

dar origem ao óxido. A utilização de rampas de aquecimentos adequadas e de um patamar intermediário de temperatura permite que a cristalização só ocorra após a completa remoção dos subprodutos. A temperatura de calcinação e o controle da atmosfera têm papel preponderante na morfologia final do material e na relação das fases do componente (HUYANG *et al.*, 2012).

### 3.2.2. Técnicas de deposição

As propriedades fotocatalíticas dos filmes de titânia dependem diretamente do processo de deposição (TSOUKLERIS *et al.*, 2007). Em geral, os filmes aumentam sua eficiência com o aumento da espessura devido ao aumento da quantidade de cristais de titânia para participar da fotocatalise, elevando desta forma o número de pares elétron-buraco gerado nos filmes.

Entretanto, a fotocatalise melhora com a espessura até um determinado limite, a partir do qual se mantém quase constante. Isto ocorre devido à agregação de partículas de  $\text{TiO}_2$  na região interna dos filmes, causando uma redução no número de sítios ativos na superfície. Além disso, o aumento da opacidade do filme e da difração da luz diminui a passagem de luz através da espessura e, conseqüentemente, a geração de par elétron-buraco (HABIBI *et al.*, 2007).

Os filmes podem ser depositados através de uma grande variedade de técnicas, que são classificadas de acordo com a fase do meio contendo seu precursor metálico. Para precursores em fase líquida, os filmes são depositados principalmente por *spin-coating*, *dip-coating* e *spray-coating*. As técnicas envolvendo deposição em fase líquida geralmente envolvem a dissolução de um precursor em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do substrato e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

A utilização de precursores em fase líquida apresenta vantagens sobre outras rotas de deposição como: grande variedade de precursores disponíveis, estruturas complexas

podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato, e os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

### 3.2.2.1 Spin-coating

O método *spin-coating* consiste em depositar a solução precursora sobre um substrato que sofre movimento de rotação, submetendo a solução depositada à aceleração centrífuga fazendo com que este se espalhe por todo o substrato. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da rotação faz com que os processos iniciais de hidrólise e condensação sejam acelerados (NASSAR *et al*, 2003). A figura 3.10 representa o esquema de deposição por *spin-coating*.

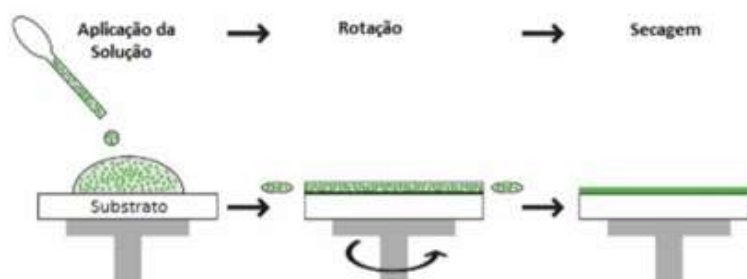


Figura 3.10 - Etapas da deposição via spin-coating.  
(Fonte: NASSAR *et al*, 2003)

A espessura, morfologia e a topografia da superfície do filme obtido de um determinado material são manipuláveis. Estas propriedades variam em função da velocidade de rotação, viscosidade, volatilidade, difusividade, peso molecular e concentração dos solutos (KREBS, 2009). Apesar de ser uma técnica amplamente utilizada, há como desvantagem a limitação à sua utilização apenas em geometrias planas.

### 3.2.2.2 Dip-coating

É uma técnica de deposição de filmes finos por imersão, e uma das técnicas mais difundidas e utilizadas para o crescimento de filmes finos (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005). Nesse processo, o princípio de funcionamento consiste em mergulhar o substrato a ser revestido perpendicularmente dentro da solução contendo o



precursor para posterior retirada sob velocidade e temperatura controladas (SCHIMIDT *et al*, 2000).

Para que o filme tenha qualidade, a amostra deve ser retirada da solução a uma velocidade constante. À medida que ocorre a evaporação do solvente, o material da solução é depositado na superfície da amostra. A imersão e retirada do substrato na solução deve ser feita sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, para garantir a homogeneidade do filme. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também deve ser controlado. A espessura do revestimento é principalmente definida pela velocidade de retirada, pelo teor de sólidos e viscosidade do líquido (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005). A figura 3.11 representa esquematicamente as etapas de deposição por *dip-coating*.

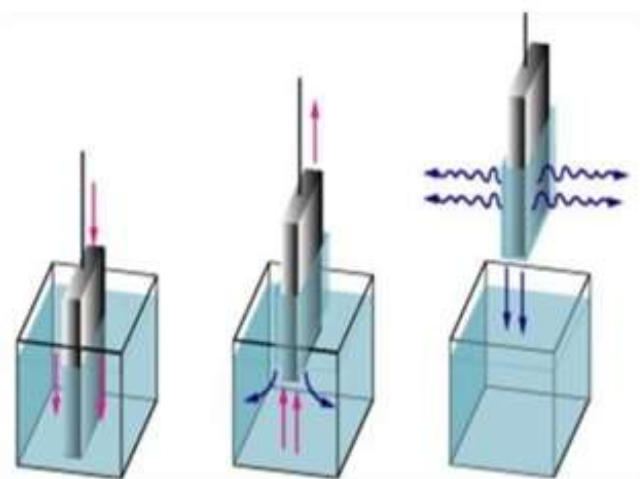


Figura 3.11 - Processo esquemático da deposição de filmes por dip-coating.  
(Fonte: OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

### 3.2.2.3 *Spray-coating*

A técnica de *spray-coating* ou deposição por aerossol (DA) é um processo de revestimento por pulverização para produzir filmes finos de compostos com características nanométricas à temperatura ambiente em qualquer tipo de substrato. É apropriado para fazer cobrimentos estáveis além de promover uma boa interface entre o fotocatalisador e os diversos tipos de suporte, como os substratos poliméricos (HAN *et*

al, 2012). Por ser um método simples, promissor e de baixo custo, vem sendo utilizado por muitos pesquisadores (HANFT *et al*, 2015).

Para a geração de aerossol, um gás de arraste é passado através de uma câmara de vibração onde está alojado o pó na forma solta. O aerossol é acelerado pelo bico dando origem ao jato. A colisão das partículas depositadas pelo jato ocorre em alta velocidade, resultando em fragmentos que se ligam novamente de modo a formar o revestimento (EXNER; FUIERER; MOOS, 2014). Na figura 3.12 é possível observar uma configuração básica do método de deposição por aerossol (DA).

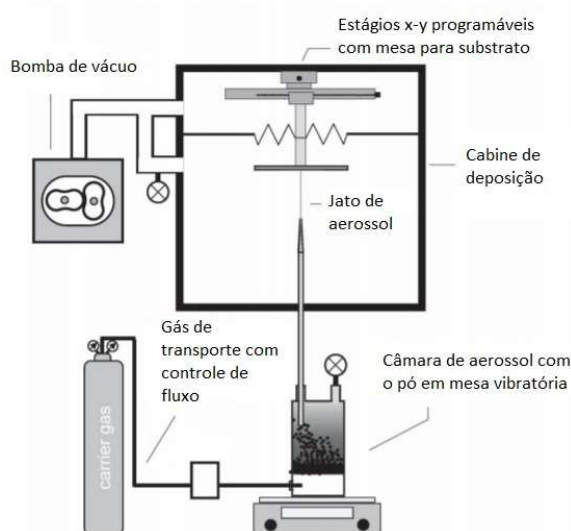


Figura 3.12 - Configuração básica do método de deposição por aerossol (HANFT *et al*, 2015 - adaptado)

É possível controlar alguns parâmetros no processo de deposição por *spray-coating*, são eles: a espécie do gás de transporte, a velocidade de varredura, a distância entre o bocal e o substrato e o consumo do gás. O controle da área e da espessura do revestimento é dado pelo número de aplicações (HANFT *et al*, 2015).

### 3.3. Materiais cimentícios

Cimento Portland é um material pulverulento, com propriedades aglomerantes ou ligantes, que endurece sob ação da água. São obtidos de uma mistura bem proporcionada basicamente de calcário (carbonato de cálcio), argilas (silicatos de alumínio e ferro), gipsita (gesso com elevada finura) e calcinados a temperaturas próximas de 1500°C. Sob elevadas temperaturas, essas matérias primas reagem entre si formando clínquer ao serem resfriadas que produzem o cimento Portland após a moagem (SOUZA e RIPPER, 1998).

As quantidades relativas dos silicatos e dos aluminatos formados durante a produção do clínquer, são as responsáveis pelas propriedades do cimento, como a resistência química, resistência à compressão, calor de hidratação, permeabilidade, porosidade, entre outras. Na tabela 2 são mostrados os principais compostos do cimento, cujas proporções são obtidas por análise química:

Tabela 3.2 - Principais compostos do cimento  
(Fonte: Souza e Ripper, 1998 – adaptado)

<b>Compostos</b>	<b>Notações químicas dos cimentos</b>	<b>Notações químicas condensadas</b>
Silicato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$
Silicato Bicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$
Aluminato Tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$
Ferro-Aluminato Tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_5\text{H}_2$

O silicato tricálcio ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e o silicato bicálcio ( $\text{C}_2\text{S}$ ) são os responsáveis pela resistência mecânica da pasta. No  $\text{C}_3\text{S}$ , a hidratação se prolonga por alguns anos, embora apresente um grau de hidratação elevado já nas primeiras idades, é o principal responsável pelas resistências iniciais do concreto. Já no  $\text{C}_2\text{S}$  o desenvolvimento da resistência se dá de forma mais lenta. O aluminato tricálcico é o componente que mais rápido se hidrata, e também é o que libera o maior calor de hidratação principalmente nas primeiras idades, no entanto, quase não contribui para a resistência mecânica da pasta. A gipsita é adicionada ao cimento com a finalidade de reduzir a velocidade de hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$ , o

que faz com que processo também seja o controlador pela velocidade de pega do concreto, uma vez que a gipsita reage com o aluminato tricálcico formando sulfoaluminatos de cálcio. O  $C_4AF$  apresenta boa estabilidade química e praticamente não contribui para a resistência do cimento. Também estão presentes no cimento constituintes como os álcalis ( $Na_2O$ ;  $K_2O$ ), que se apresentam na forma de sulfatos, o óxido de magnésio ( $MgO$ ), a cal livre ( $CaO$ ), entre outros (SOUZA e RIPPER, 1998).

A produção de cimento para concreto contribui com aproximadamente 8% da emissão de dióxido de carbono, e por isso novos materiais vem sendo desenvolvidos para que sejam mais sustentáveis e duráveis, diminuindo o custo de manutenção durante sua vida útil. Há duas maneiras de aprimorar o desempenho dos materiais a base de cimento, e uma delas é através da adição de novos materiais ao cimento (HOU P. *et al*, 2013).

Um dos materiais mais utilizados é a sílica, pois suas nano e micro partículas tem um efeito de preenchimento dos vazios entre os grãos do cimento (CHOO LAEI M. *et al*, 2012). A sílica ativa é um pó pulverizado de tom cinza, que atua no concreto alterando suas características pozolânicas, com teores de sílica amorfa maior ou igual a 85% em sua composição, e de seu efeito microfiller devido a partículas esféricas com diâmetro médio da ordem de  $0,2 \mu m$  (SOUZA e RIPPER, 1998). Com a composição correta, as altas densidades de empacotamento resultam em uma menor demanda de água na mistura que contribui com um aumento de resistência devido à redução da porosidade (CHOO LAEI M. *et al*, 2012). Os concretos com sílica ativa apresentam pH inferior ao do concreto comum, por esta razão, são mais sensíveis aos efeitos da carbonatação e menos trabalháveis (SOUZA e RIPPER, 1998).

As pozolanas são materiais naturais ou artificiais, constituídos essencialmente por sílica e alumina, finamente divididos, que na presença de umidade e em contato com hidróxido de cálcio formam compostos aglomerantes semelhantes ao cimento Portland. Alguns dos produtos artificiais com propriedades pozolânicas são a sílica ativa, obtida através da extração do silício a partir do quartzo, e a sílica obtida da extração de minerais por tratamentos com ácidos (SOUZA e RIPPER, 1998). Embora mais lentas nas primeiras idades, a resistência final dos materiais com adição de pozolana é superior

às dos materiais cimentícios convencionais. O uso de pozolanas em adição ao cimento confere ao concreto e à argamassa características como menor calor de hidratação, pela troca de reações exotérmicas (hidratação do cimento) por reações atérmicas (pozolânicas). Também conferem melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio, assim como uma maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque por substâncias externas como cloretos e sulfatos (NETTO, 2006).

### **3.4. Recobrimento de dióxido de titânio em materiais cimentícios**

Considerando que as principais propriedades do dióxido de titânio são ativadas em contato com a luz UV, os materiais de construção são interessantes para o uso do mesmo principalmente devido à grande e constante exposição dos mesmos à luz solar diariamente (TREVIZANI, 2016). Estudos prévios indicaram que materiais de construção contendo dióxido de titânio, quando expostos à luz UV, efetivamente oxidaram poluentes além de se tornarem auto-limpantes. As nanopartículas de anatase podem ser incorporadas em materiais à base de cimento e aceleram a hidratação do cimento além de aumentarem sua resistência mecânica (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011).

Mendoza *et al* (2015) fizeram um estudo comparativo em amostras de materiais cimentícios recobertas por titânia cristalina comercial e obtida pelo método *sol-gel*. A titâniaanatase via *sol-gel* foi obtida através do precursor isopropóxido de titânio e depositada por *spray-coating*. O substrato a base de cimento foi feito com cimento, areia e água com um traço em peso de 1:3:0,5, e o tempo de cura foi de 28 dias. A figura 3.13 mostra a homogeneidade da superfície dos recobrimentos e a espessura dos mesmos através de imagens de MEV.

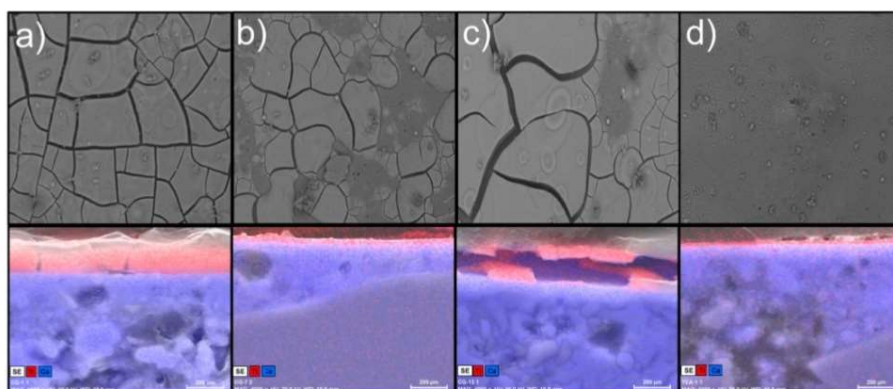


Figura 3.13 - Micrografias da superfície das amostras recobertas por 3 tipos  $\text{TiO}_2$  cristalina comercial (a) S5-300A – GC1; (b) PC-S7 – CG7; (c) S5-300B – CG13, e pela titânia anatase obtida via sol-gel (d). A cor vermelha representa o recobrimento. (Fonte: Mendoza et al, 2015)

Na caracterização da microestrutura, dolomita e calcita conforme esperado foram as principais fases encontradas, enquanto anatase foi a única fase cristalina identificada nos quatro tipos de titânia estudadas. As soluções de titânia cristalina foram analisadas antes de serem depositadas aos substratos. Os resultados mostram que a titânia *sol-gel* é acida (pH de aproximadamente 3, mas a CG1 apresenta pH = 1), é a que possui menor diâmetros de poros e percentual de mesoporos, além de possuir menores diâmetros de cristalitos e uma maior energia de *band-gap* se comparadas aos outros catalisadores. Porém, após recobrir o substrato ela apresentou menor porosidade se comparada a CG1 e o filme com menor espessura.

Segundo os autores, diferentes valores de pH das soluções de titânia podem afetar a maneira de se “unirem” aos materiais cimentícios, provavelmente relacionando a algumas propriedades das superfícies afetando características mecânicas e de adesão. A acidez provoca erosões superficiais e pode depender do método de preparação e do pré-condicionamento empregado nas amostras como: cristalinidade, estado de hidratação, composição superficial, capacidade de troca iônica, entre outros.

Também foi avaliada a eficiência de filmes de titânia através da análise de algumas propriedades. Uma das formas de se avaliar a fotoatividade do filme foi através da degradação do corante Rodamina-B. Foi utilizada uma câmara com superfície interna coberta por folhas de metal reflexivas e equipadas com 6 lâmpadas fluorescentes. Feito isto, um volume específico de corante foi depositado em cada amostra, e em seguida

deixadas no escuro por aproximadamente 24 horas antes da exposição à luz, para permitir a secagem do solvente e absorção do corante. Na imagem da figura 3.14 é possível observar e comparar a evolução da degradação do corante à medida que foi exposto à radiação UV em cada amostra.

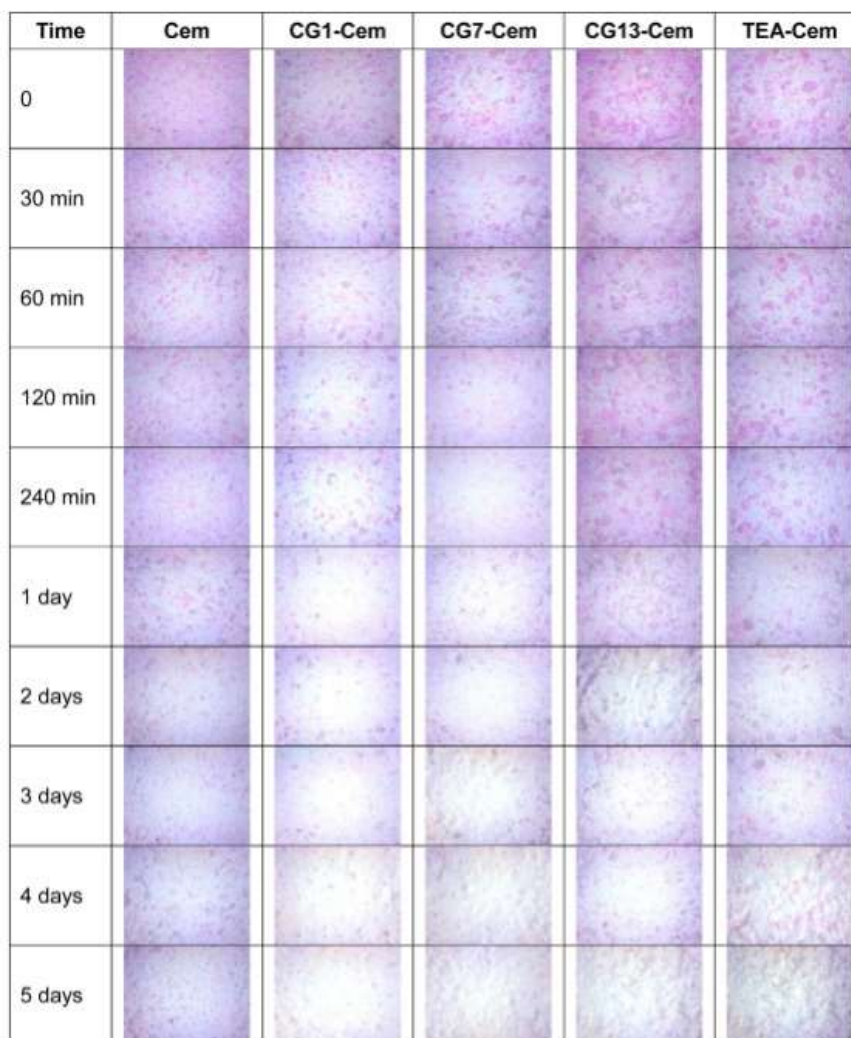


Figura 3.14 – Micrografias das amostras de cimento após a exposição à radiação em diferentes tempos.  
(Fonte: Mendoza et al, 2015)

A partir da figura 3.15 foi possível concluir que a amostra que degradou o corante mais rapidamente foi a CG1-Cem, isto pode ser associado ao fato de já ter um menor percentual de corante desde antes da exposição à luz UV (por apresentar uma alta capacidade de adsorção provocada pela alta acidez), e pela penetração nas superfícies internas como consequência dos macroporos presentes. Entretanto, as quatro amostras

recobertas por titânia cristalina possuíram a capacidade de degradar quase todo o corante após 5 dias de exposição à radiação UV.

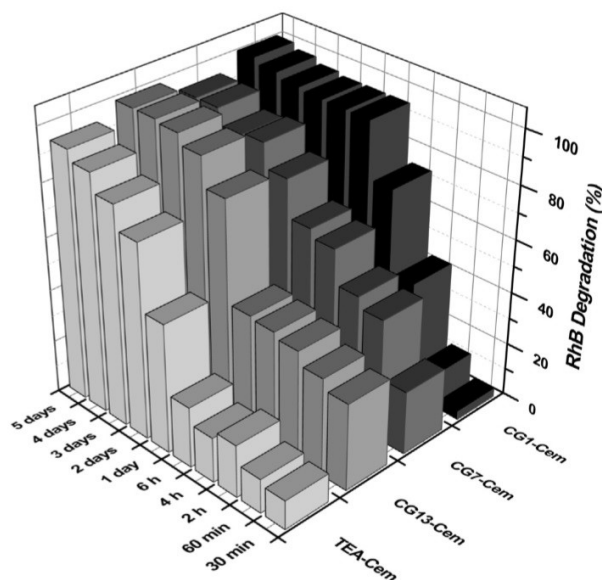


Figura 3.15 - Evolução da degradação de rodamina-B nas amostras de cimento. Onde: CG1-Cem, CG7-Cem, CG13-Cem são amostras recobertas por diferentes tipos de titânia comercial e TEA-Cem é a amostra recoberta por titânia obtida via sol-gel (Fonte: Mendoza et al, 2015)

Chen *et al* (2016) avaliaram a influência do número de ciclos na espessura e homogeneidade dos filmes. Os autores recobriram substratos de vidro pela técnica de *spin-coating* utilizando titânia anatase sol-gel. A solução foi obtida através da dissolução de tetraisopropóxido de titânio em isopropanol e a cristalização do filme foi feita imediatamente após o processo de recobrimento ter sido concluído. Os filmes foram aquecidos a 450°C, com taxas de 0,5 °C/min (20 °C a 200 °C) e 1 °C/min (200 °C a 450 °C). Foram produzidas amostras com 1, 4, 9, 11, 13 e 15 ciclos. Na figura 3.16 é possível observar o aumento da espessura dos filmes em relação ao número de ciclos depositados.



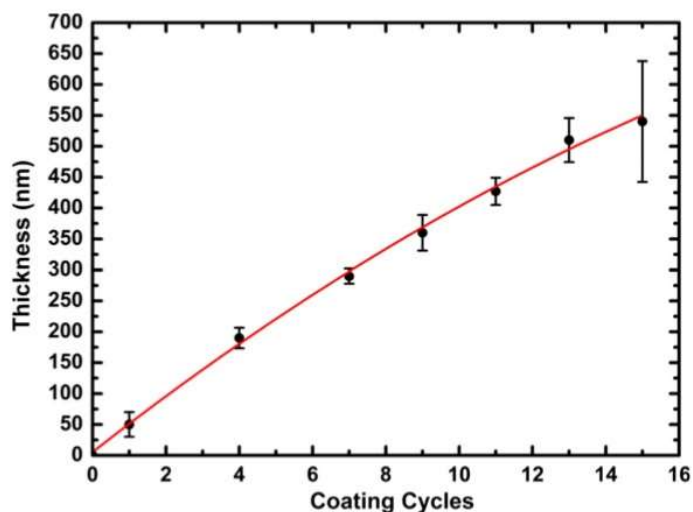


Figura 3.16 - Variação da espessura do recobrimento em função do número de ciclos depositados de titânia por spin-coating. (Fonte: Chen et al, 2016)

As propriedades hidrofílicas foram avaliadas a temperatura ambiente através de medidas de ângulos de contato da água, nos filmes com diferentes espessuras. Gotas com volume padrão de água deionizada são depositadas em 5 diferentes posições em cada amostra, e o valor médio foi usado como o ângulo de contato. Antes de cada medição do ângulo de contato, as amostras foram irradiadas com luz UV por diferentes tempos de exposição com distância de 20 cm entre a luz e a amostra.

Através de imagens obtidas por microscópio óptico, foi observado que o depósito de apenas 1 ciclo foi insuficiente para a formação de um filme homogêneo, entretanto com 4 ciclos é possível notar um estágio de transição para a obtenção de filmes contínuos. Estes filmes contínuos são claramente observados nas imagens referentes aos depósitos de 9 e 11 ciclos. Em amostras que foram depositados a partir de 13 ciclos, foi observado o aparecimento de fissuras, conforme é possível observar na figura 3.17. Fissuras estas que são indicativas de falha dos filmes depositados antes do aquecimento, uma vez que os filmes não são resistentes aos esforços de retração.

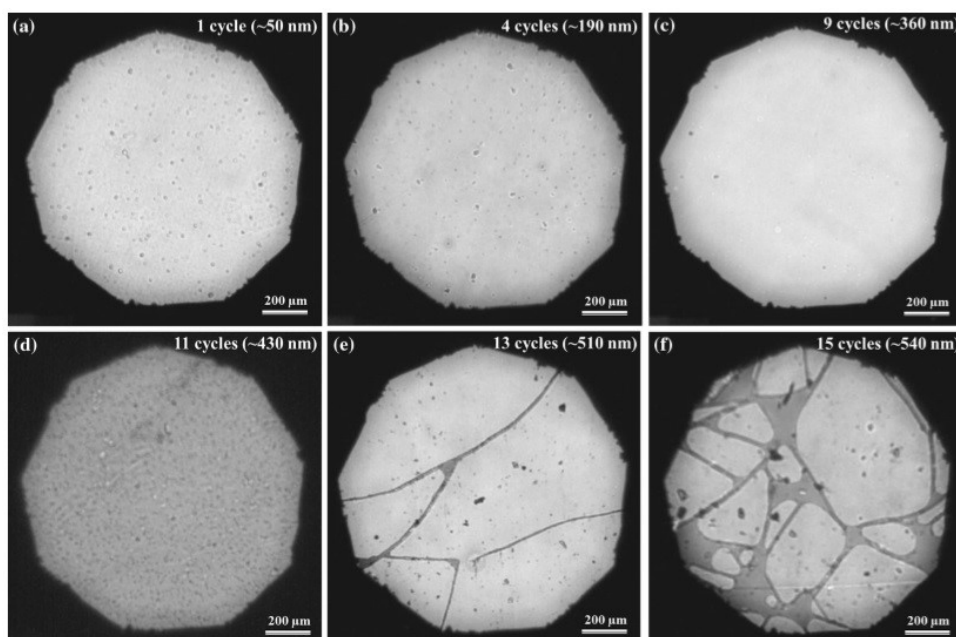


Figura 3.17 - Imagens da superfície dos filmes, variando-se a quantidade de ciclos depositados. a) 1 ciclo (~50 nm), b) 4 ciclos (~190 nm), c) 9 ciclos (~360 nm), d) 11 ciclos (~430 nm), e) 13 ciclos (~510 nm), 15 ciclos (~540 nm). (Fonte: Chen et al, 2016)

Os resultados para os estudos de superhidrofilicidade fotoinduzida através do ângulo de contato em função do tempo de exposição à luz UV e espessura dos filmes são representados na figura 3.18. Os resultados indicam a tendência de redução do ângulo de contato em função do tempo e da espessura do filme. É possível observar que a molhabilidade do substrato foi maior no substrato que apresentava poucas fissuras (com espessura de aproximadamente 510 nm).

O efeito da homogeneidade do filme no ângulo de contato é exposto na figura 3.19, que mostra que apesar de a amostra fabricada com 13 ciclos, apesar de fissurada é a que apresentou menor ângulo de contato, uma vez que a gota de água foi capaz de fazer uma “ponte” nas fissuras. De uma forma geral, todos os substratos que apresentaram filmes contínuos apresentaram hidrofilicidade (espessuras entre aproximadamente 300 e 430 nm).

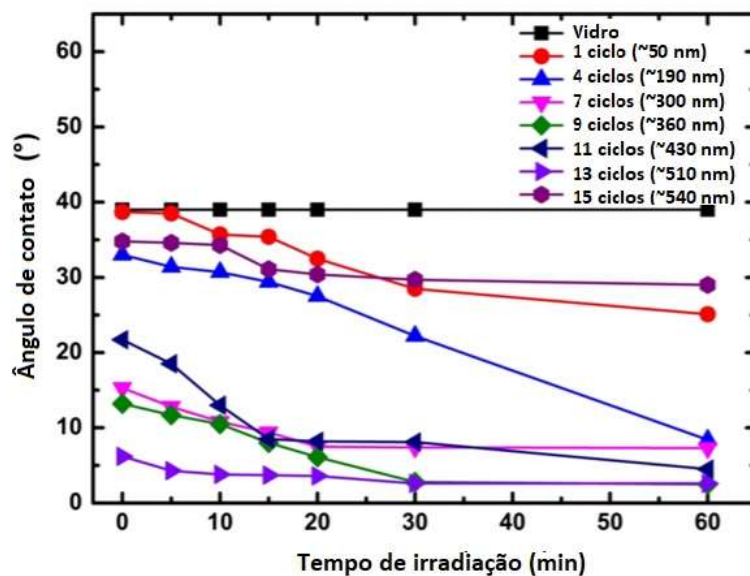


Figura 3.18 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV (Fonte: Chen et al, 2016 - adaptado)

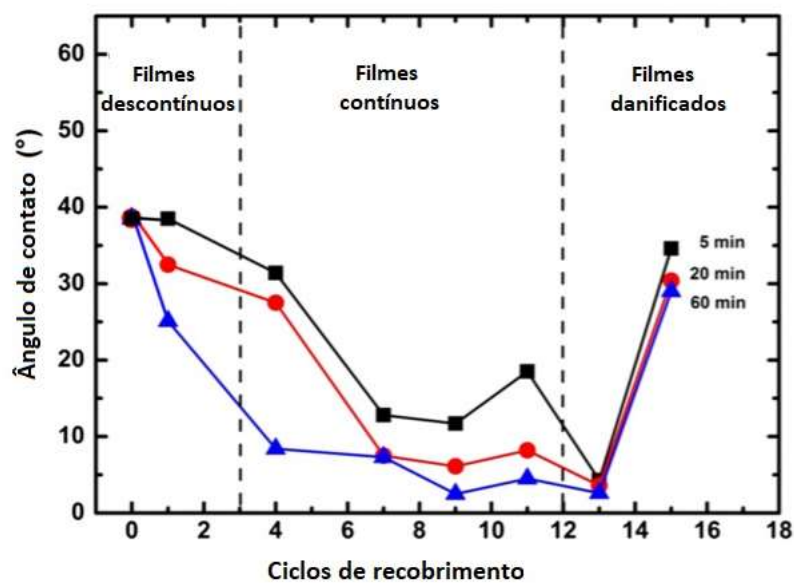


Figura 3.19 - Variação do ângulo de contato em função da uniformidade dos filmes para 5, 20 e 60 min de iluminação UV. (Fonte: Chen et al, 2016 - adaptado)

A molhabilidade do material pode ser avaliada através da medição do ângulo de contato entre a gota da água e o substrato conforme fizeram Diamantiet *al* (2008). Todos os substratos foram obtidos com a mesma proporção de cimento, areia, fator *a/c* 0,56, aditivo (4%), fibra de vidro (3,6%) e antiespumante (0,1%), além de diferentes teores de

TiO<sub>2</sub> em pó e em solução aquosa. Nas suspensões o diâmetro das partículas cristalinas de TiO<sub>2</sub> foi de 88 nm, e as em pó de 150 a 400 nm. O recobrimento foi obtido espalhando-se a suspensão aquosa na superfície. Os autores esperavam que as diferentes características das partículas resultassem em diferentes eficiências fotocatalíticas. O percentual de TiO<sub>2</sub> em pó e em solução estão descritos na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Percentual de TiO<sub>2</sub> nas amostras  
(Fonte: Diamanti et al, 2008 - adaptado)

Cód.	TiO <sub>2</sub> pó (%)	TiO <sub>2</sub> solução (%)	Total TiO <sub>2</sub> (% massa cimento)
A	-	-	-
B	-	2	2
C	1	1	2
D	-	3	3
E	1	2	3
F	2	1	3
G	-	5	5
H	2,5	2,5	5
I	3	2	5
J	5	-	5
K	-	10	10
L	-	Recobrimento da superfície	Recobrimento da superfície

A molhabilidade das superfícies das amostras foi avaliada através de medições do ângulo de contato da água com relação ao substrato. Uma gota de água com volume de 10 µL foi depositada na superfície do substrato através de uma pipeta de precisão e fotografada. Os valores do ângulo de contato foram obtidos após imagens de a gota serem avaliadas em software que permitiu a precisão da medida. A figura 3.20 mostra o resultado de uma medição feita pelos autores.

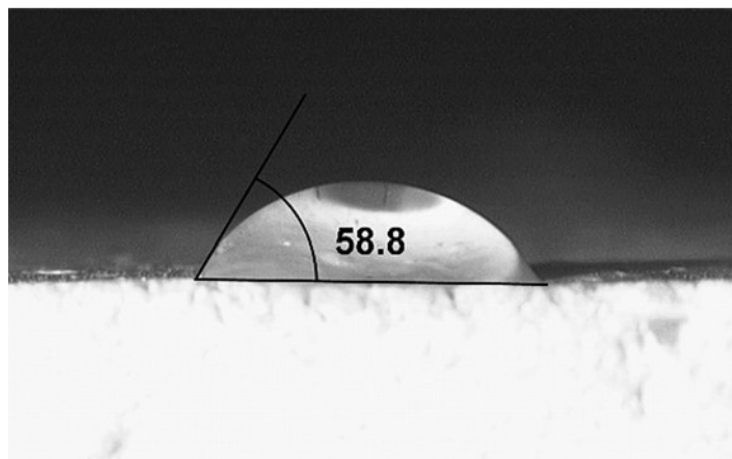


Figura 3.20 - Medição do ângulo de contato da superfície da amostra  
(Fonte: Diamanti et al, 2008)

Subsequentemente as amostras foram irradiadas com luz UV em diferentes períodos de tempo e a medição do ângulo de contato foi repetida. A figura 3.21 representa a diminuição percentual do ângulo de contato após 4 dias de exposição à luz UV quando comparado aos valores medidos antes da exposição. Cada letra representa uma amostra em que se variou a quantidade de anatase no recobrimento.

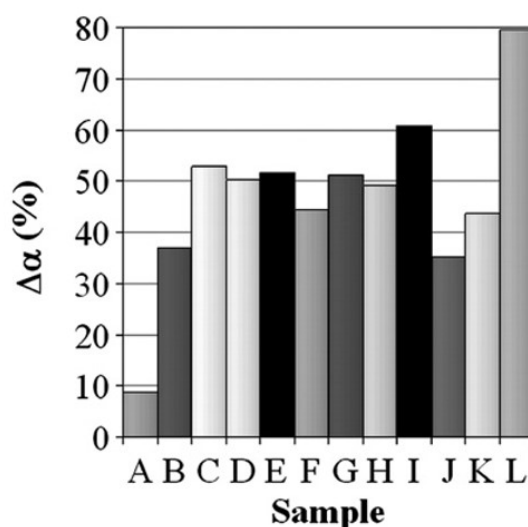


Figura 3.21 - Gráfico representando a diminuição percentual do ângulo de contato após 4 dias de exposição à radiação UV.  
A) 0% TiO<sub>2</sub>; B) 2% TiO<sub>2</sub> solução; C) 1% TiO<sub>2</sub> solução e 1% TiO<sub>2</sub> em pó; D) 3% TiO<sub>2</sub> solução; E) 1% TiO<sub>2</sub> em pó e 2% TiO<sub>2</sub> solução; F) 2% TiO<sub>2</sub> em pó e 1% TiO<sub>2</sub> solução; G) 5% TiO<sub>2</sub> solução; H) 2,5% TiO<sub>2</sub> em pó e 2,5% TiO<sub>2</sub> solução; I) 3% TiO<sub>2</sub> em pó e 2% TiO<sub>2</sub> solução; J) 5% TiO<sub>2</sub> em pó; K) 10% TiO<sub>2</sub> solução; L) recobrimento da superfície (Fonte: Diamanti *et al*, 2008)

Os melhores resultados foram observados nas H e L, que mostraram uma maior fotoatividade. A amostra K, que continha maior percentual de anatase, não mostrou uma queda particular dos valores de ângulo de contato após irradiação UV. Um bom resultado da relação entre anatase e fotoatividade foi encontrado na mostra I, que continha 3% de anatase em pó e 2% em suspensão e se tornou superhidrofílica após exposição à irradiação UV.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos objetivos propostos, foi desenvolvida uma metodologia de modo a permitir a avaliação das propriedades fotocatalíticas dos filmes de dióxido de titânio *sol-gel*. Desta forma, serão analisadas a caracterização da superfície do material e as propriedades fotocatalíticas conforme o esquema da figura 1.

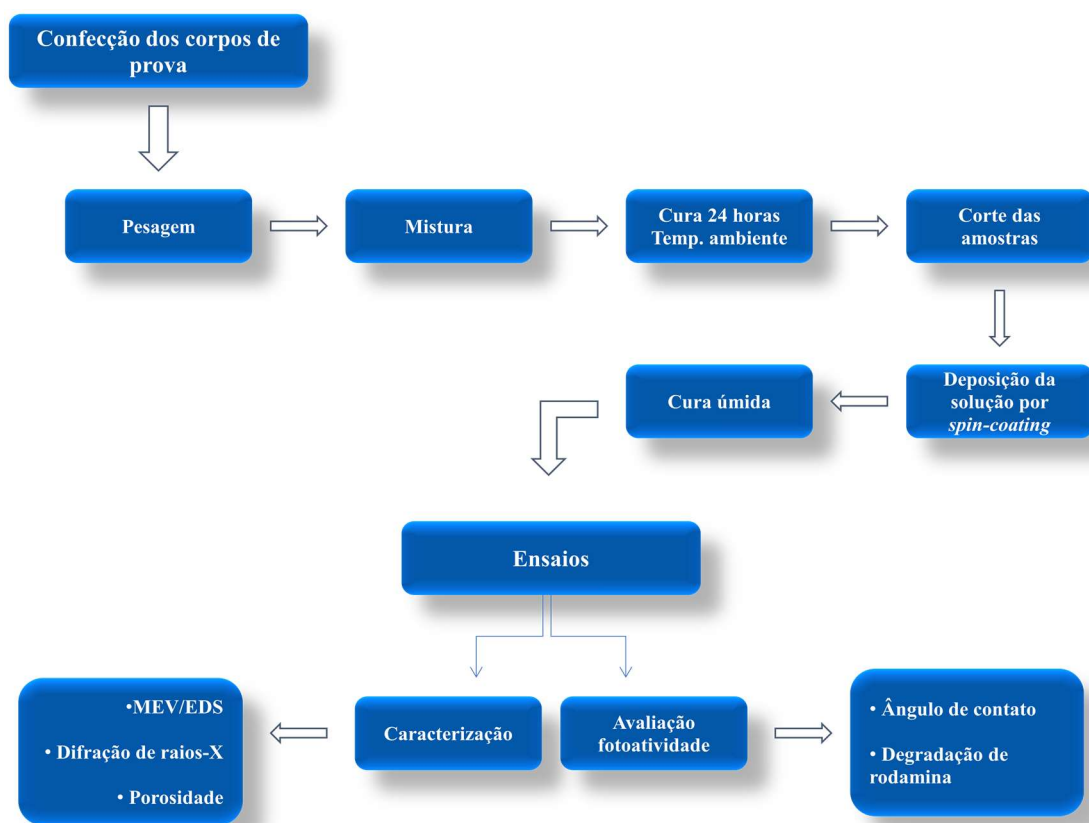


Figura 4.1 - Metodologia utilizada no desenvolvimento da pesquisa

### 4.1. Preparação de amostras de material cimentício

#### 4.1.1. Confecção dos substratos

Foram utilizados diferentes tipos de substrato, com diferentes quantidades de sílica ativa e quartzo. A sílica ativa foi utilizada devido à sinergia já observados entre o dióxido de titânio e a sílica e no intuito de reduzir a porosidade do substrato, e o quartzo foi

escolhido como material inerte, apenas como preenchimento. A sílica foi utilizada para se analisar a influência de materiais pozolânicos na eficiência fotoativa e o quartzo moído como material inerte, apenas como preenchimento. As pastas de cimentos foram constituídas de Cimento Portland CPV, aditivo superplastificante a base de policarboxilato MasterGlenium SCC51 (1,5% do peso dos aglomerantes), sílica ativa Tecnosil e quartzo (5% e 30% de substituição ao cimento, respectivamente). Segundo os estudos de Castro *et al* (2017), o cimento Portland CPV apresenta em sua composição os seguintes óxidos: sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cal ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de sódio ( $\text{NaO}$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Já o aditivo é a base de policarboxilato.

As amostras foram obtidas com fator água/cimento de 0,2 e então 15 substratos foram preparados: 5 com sílica ativa (Cem-SA), 5 com quartzo (Cem-Q), compostas apenas por cimento (Cem), água e aditivo superplastificante, para que fosse avaliada a influência dos substratos nas propriedades finais dos filmes. Nas 5 amostras de cada tipo de substrato foram depositadas 1, 2, 3 e 5 camadas de dióxido de titânio *sol-gel*, além de uma referência não recoberta a fim de avaliar a influência do número de camadas na fotoatividade do material.

Para a confecção dos substratos, os materiais secos foram misturados com misturador mecânico por aproximadamente 5 minutos com alta velocidade de rotação de 285 rpm e então, foram adicionados água e aditivo hiperplastificante até a formação de uma pasta. A pasta foi colocada em molde de polímero cilíndrico com 25 mm de diâmetro; foi necessário passar lubrificante na parte interna do molde. As amostras foram curadas a temperatura ambiente por 24 horas e mantidas em câmara úmida por 7 dias para então, serem cortadas com espessura de 5 mm a velocidade de 300 rpm e secas a 60° por 24 horas para receber a deposição do filme.

#### **4.1.2. Síntese *sol-gel***



A síntese para a obtenção do dióxido de titânio amorfo procedeu-se da seguinte maneira: dois béqueres foram utilizados, um com etanol (pureza de 99,9%), ácido clorídrico (pureza de 37%) e água deionizada, e o outro com o precursor tetraisopropóxido de titânio – TIPT (pureza de 99% com concentração de 0,40 mol/L) diluído em etanol (99,9%). Os frascos foram levados à agitação magnética por 30 minutos. Feito isto, com o uso de uma pipeta adicionou-se a solução com TIPT à outra e novamente levados à agitação magnética por mais 30 min. A solução obtida após essas etapas é chamada de solução-mãe polimérica.

Para preparar a suspensão nanocristalina de  $\text{TiO}_2$  em etanol absoluto a partir da solução-mãe polimérica, foi necessário primeiramente deixá-la em envelhecimento por 2 dias à temperatura ambiente. Em seguida, procedeu-se sua diluição em água deionizada (razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TIPT}$  de 90/1) e por 10 minutos de agitação a fim de acelerar as reações *sol-gel*. Para finalizar, a solução foi mantida em autoclave, que após atingir  $130^\circ\text{C}$  permaneceu por 6 horas para que o dióxido de titânio cristalizasse. Após a cristalização, foi feita a troca do solvente por etanol, tirando-se a solução com uma pipeta e adicionando etanol. Finalmente, a suspensão nanocristalina foi submetida a agitação magnética por 30 min para a quebra dos aglomerados maiores e depois de 1 hora sob banho ultrassônico para total redispersão da mesma. O processo foi baseado nas pesquisas Langlet *et al* (2003), e tem sido frequentemente utilizado por gerar nanopartículas finamente cristalizadas (5-6 nm de diâmetro), e sol altamente estável, que acarreta um baixo grau de aglomeração das partículas.

A solução-mãe através do processo *sol-gel* é amorfa e para averiguar sua cristalização foi realizada a difração de raios-X antes e depois da mesma ser levada à autoclave. A figura 4.2 mostra o padrão de difração sem e com autoclave. Observa-se a presença da anatase, que não estava presente no material não autoclavado.

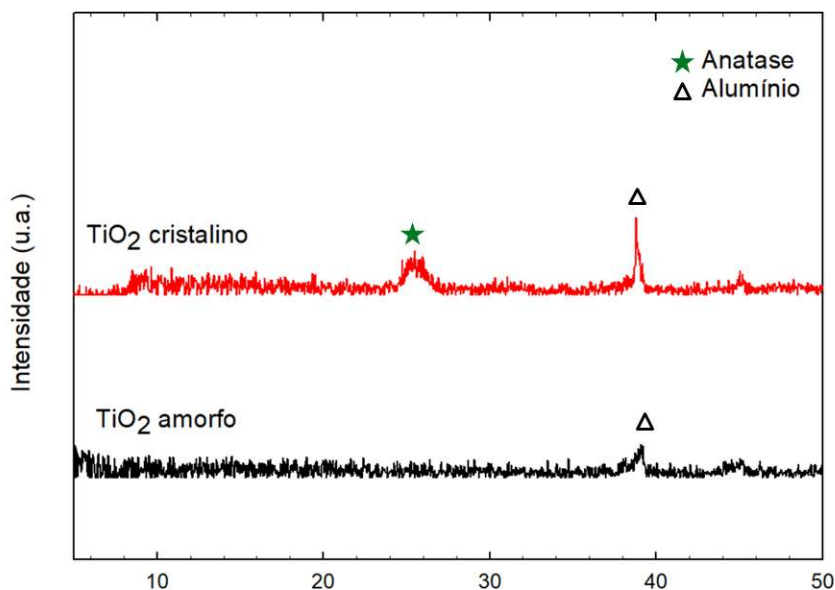


Figura 4.2 - Difração de raios-X do filme amorfo e cristalino depositados em substrato de alumínio.

### 4.1.3. Deposição do filme

Para recobrir as amostras foi usada a técnica de *spin-coating*, com uma velocidade de rotação de 500 a 600 rpm por 30 segundos. As amostras foram recobertas por 1, 2, 3, e 5 camadas de recobrimento com 300  $\mu$ L de solução. Entre a deposição de uma camada e outra, o filme foi seco a 60°C por 10 minutos e ao finalizar os recobrimentos, as amostras foram secas a 60°C por 24 horas. Feito isto, foram mantidas em câmara úmida por 7 dias. As amostras foram secas a 60°C por 24 horas antes de serem submetidas aos ensaios.

## 4.2. Técnicas de caracterização

### 4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização geral da superfície dos substratos foram utilizados os substratos sem nenhuma camada de recobrimento. Foram obtidas micrografias com elétrons secundários e a amostra foi metalizada com carbono. Foi feito EDS pontual que permitiu a identificação da composição química da região para confirmar a presença dos elementos das substituições do cimento. A visualização do número de camadas do filme

de TiO<sub>2</sub> na morfologia do substrato foi possível através das imagens obtidas nos substratos sem filme de dióxido de titânio, com 1, 2, 3 e 5 camadas da solução. Também foi feito EDS pontual para indicar a presença do elemento titânio nos filmes.

#### **4.2.2. Difração de raios-X**

O equipamento utilizado na determinação da fase cristalina do filme depositado foi o da marca Philips Panalytical, com radiação CuK $\alpha$  com comprimento de onda de  $\lambda = 1,5406$  Å. Foi feita a difração de raios-X nas amostras sem recobrimento, e nas amostras recobertas por 1, 2, 3, e 5 camadas. Também foi realizada difração de raios-X em amostras com filme depositado em substrato de alumínio e do substrato de alumínio sem filme. Foram utilizados substratos de alumínio pois eles apresentam padrão amorfo, possibilitando assim a identificação dos picos da solução sem influência dos substratos cristalinos. A caracterização foi feita com intervalo de varredura de 10° a 90° (2 $\theta$ ), 0,03° e tempo de 3 segundos por passo.

### **4.3. Avaliação fotoatividade**

#### **4.3.1. Medida do ângulo de contato**

Para avaliar a fotoatividade, foram depositadas gotas de 3 $\mu$ L de água deionizada antes e após a exposição à radiação UV. As análises foram feitas em 3 amostras de cada condição: Cem, Cem-SA e Cem-Q para cada composição de substrato foram analisadas amostras sem filme, com 1, 2, 3 e 5 camadas de filme de dióxido de titânio cristalino. Foram depositadas 3 gotas em cada amostra e expostas à radiação de 27 W por até 48 horas. Foram utilizadas 3 lâmpadas de 9 W cada, posicionadas nas duas laterais e no topo de uma caixa de material polimérico e a 5 cm de distância das amostras. As medições foram feitas após 1, 2, 3, 6, 24, 48 e 72 horas de exposição à radiação UV. Com a superfície limpa e seca, três gotas de água deionizada foram depositadas sobre a superfície de cada amostra, e após cada deposição foi feito o registro fotográfico das mesmas. Por fim, mediu-se os ângulos entre a água e a superfície através do software ImageJ e em seguida, foi calculada a média e o desvio padrão dos valores medidos.

#### **4.4. Degradação de Rodamina-B**

Para a avaliação da fotodegradação foi depositado um volume de 600  $\mu\text{L}$  de solução com o corante rodamina-B na superfície de cada amostra, com concentração de  $1,56 \times 10^{-4}$  moles por  $\text{m}^2$  formando uma camada homogênea. Após a deposição da rodamina-B, as amostras foram secas a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas e em seguida mantidas isoladas de qualquer iluminação. Feito isto, foram colocadas em uma câmara UV com 3 lâmpadas de 9 W cada, posicionadas nas duas laterais e no topo, a uma distância de 5 cm das amostras. Foi feita a análise qualitativa da degradação do corante antes e após exposição à irradiação UV nos seguintes intervalos de tempo: 0,5, 1, 2, 3, 6, 24, 48 e 72 horas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Difração de raios-X

A figura 5.1 apresenta os difratogramas das amostras Cem, e em todas as condições nota-se a presença do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e do silicato tricálcio ( $\text{C}_3\text{S}$ ), que são fases resultantes das reações de hidratação do cimento. No entanto, apenas nas amostras recobertas por 3 e 5 camadas foi observada a presença de cristais de anatase. Não foram encontrados padrões de anatase nas amostras com 1 e 2 ciclos de deposição, tal fato pode ser dado por limitações da técnica devido à pequena espessura dos filmes com poucas camadas de deposição.

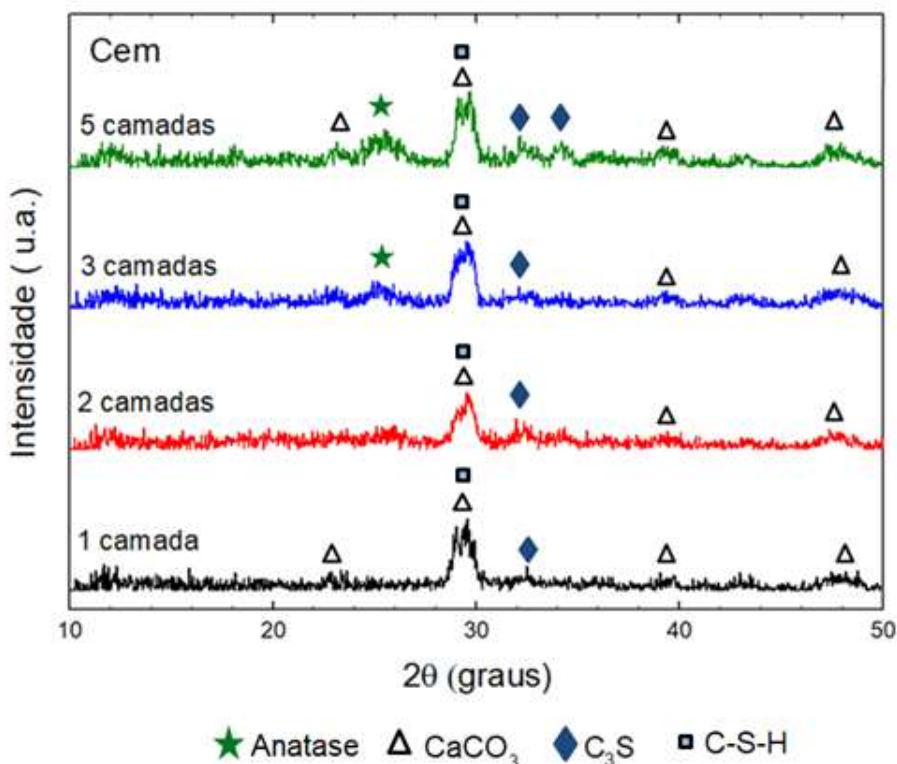


Figura 5.1 - Difratogramas nas amostras Cem com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio.

Na figura 5.2, também foram encontrados padrões de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de silicato tricálcio ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e assim como nas amostras Cem, nas amostras Cem-SA com 1 e 2 camadas não foram observados padrões de qualquer fase cristalina do dióxido de titânio embora nas amostras com 3 e 5 camadas tenha se verificado a presença da anatase.

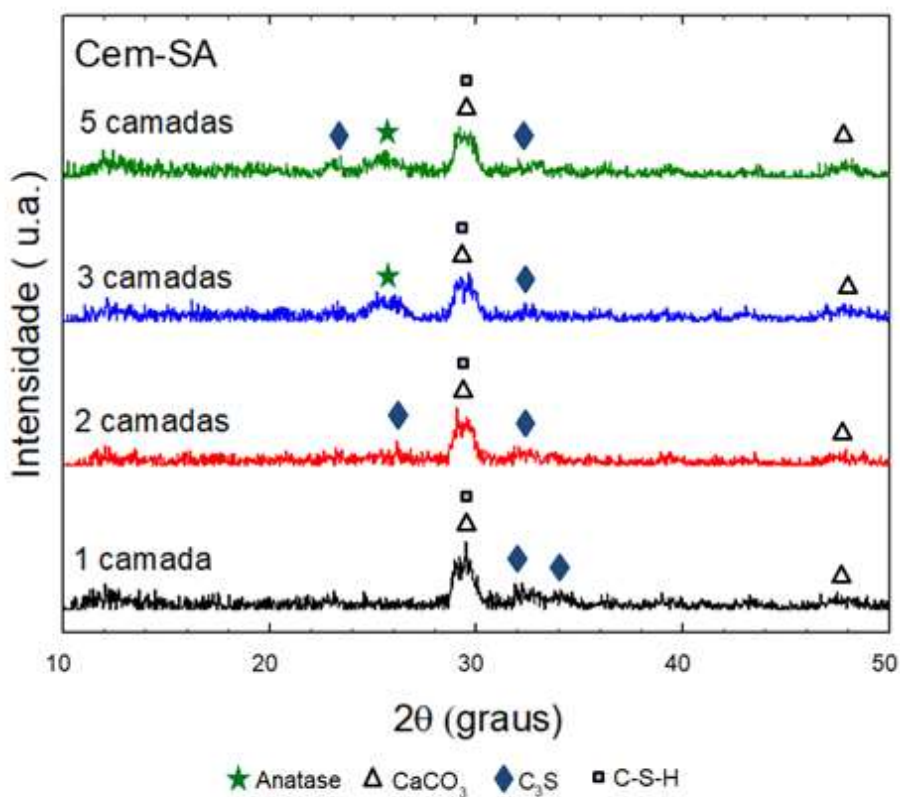


Figura 5.2 - Difratomogramas nas amostras Cem-SA com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio.

A mesma tendência repetiu-se para as amostras produzidas com quartzo (Cem-Q), a qual apresentou picos de quartzo, de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), silicato tricálcio (C<sub>3</sub>S) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em todas as amostras, no entanto, apenas anatase nas recobertas por 3 e 5 camadas (figura 5.3).

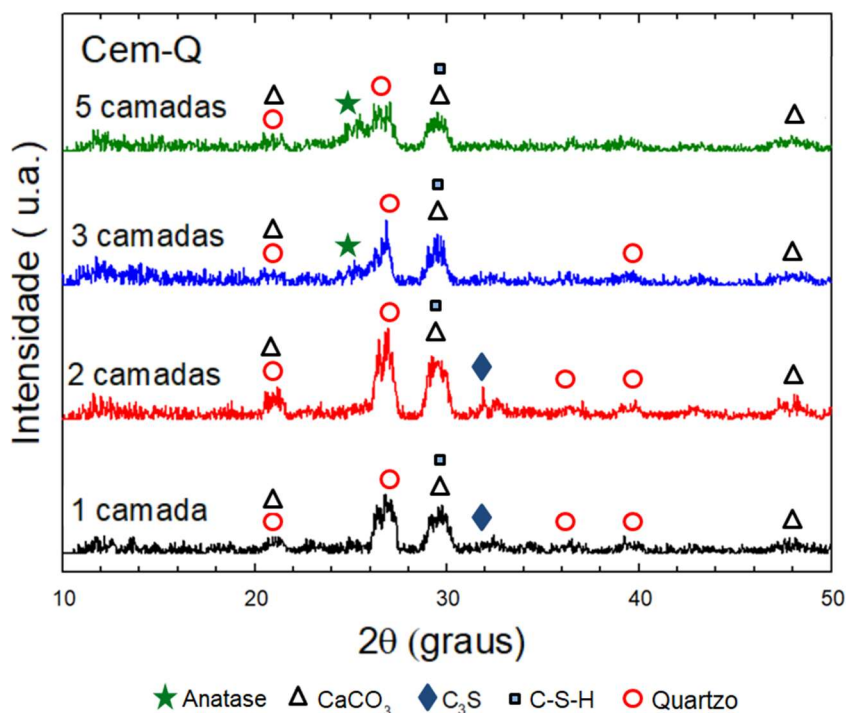


Figura 5.3 - Difratogramas nas amostras Cem-Q com 1, 2, 3 e 5 camadas de recobrimento de dióxido de titânio.

## 5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na figura 5.4 é possível comparar as superfícies dos diferentes substratos. A imagem (a) representa o substrato composto apenas por cimento e nota-se uma superfície de topografia irregular e com a presença de vazios, que são os pontos mais escuros indicados pelas setas. Além disso, no detalhe obtido com ampliação de 5000x é possível observar partículas, as quais se sugerem que sejam compostas por carbonato de cálcio, que é uma fase obtida quando o hidróxido de cálcio contido no cimento entra em contato com o dióxido de carbono presente no ar. No substrato Cem-SA (b) e Cem-Q (c) também são observadas superfícies irregulares, e, há a presença de partículas similares as de Cem e Cem-Q na superfície. Além disso, no substrato Cem-SA, verifica-se a presença de partículas de sílica ativa com morfologia arredondada em destaque na figura. Através da EDS da figura 5.5, realizado nos substratos sem recobrimento de solução de TiO<sub>2</sub> cristalino, é possível identificar a presença dos elementos que compõem os componentes citados. Em todos os três substratos encontrou-se C, Ca, O, Si, Ca e Mg.



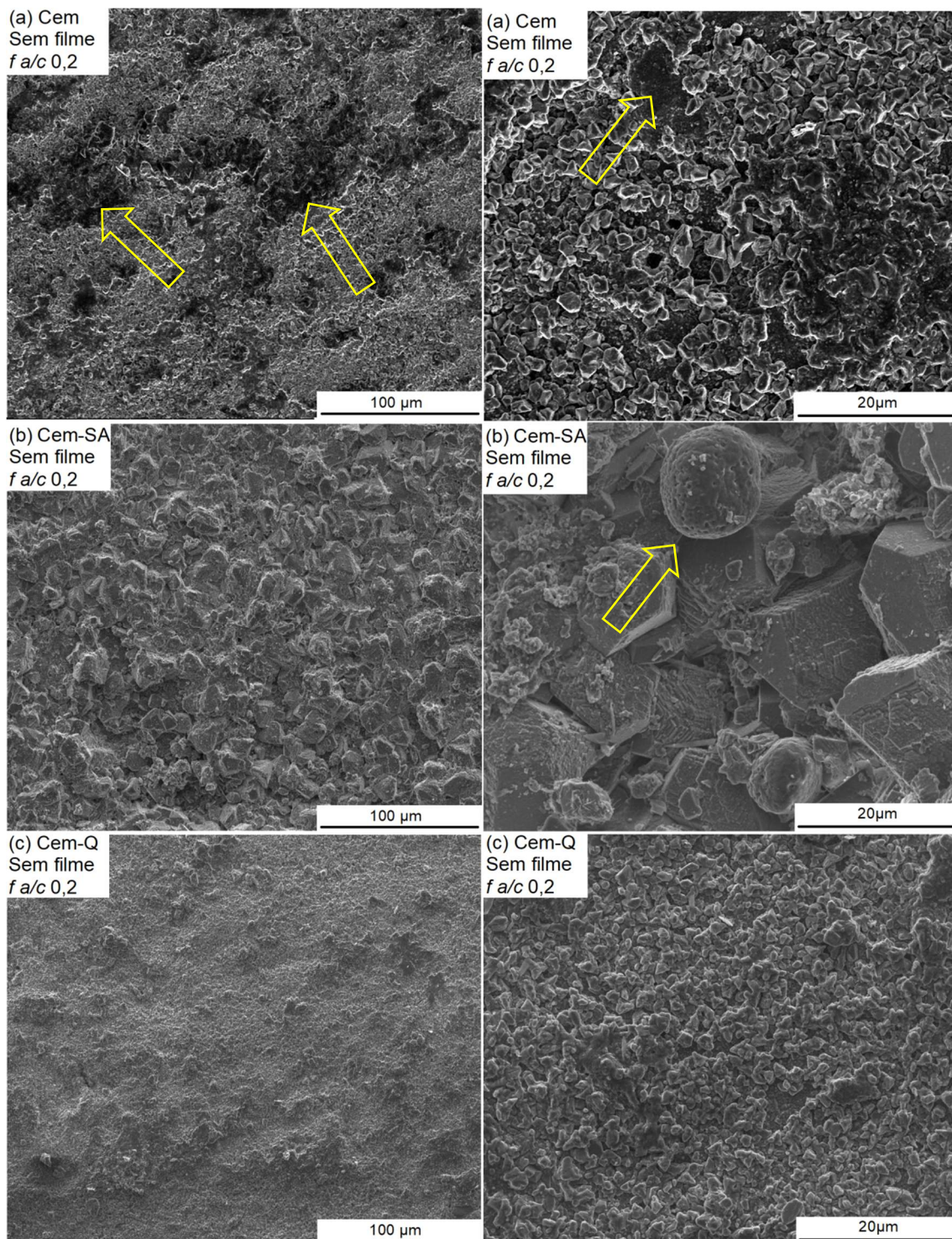


Figura 5.4 - Micrografias da superfície dos substratos (a) Cem, (b) Cem-SA e (c) Cem-Q.



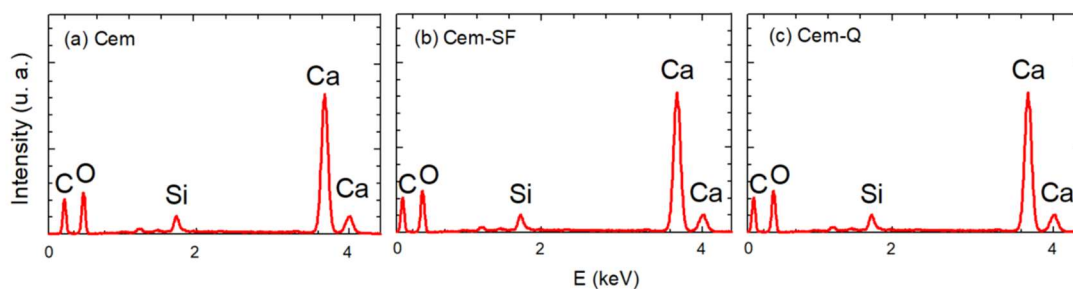


Figura 5.5 - EDS nas amostras sem recobrimento a fim de verificar sua composição elementar.

Na imagem (a) da figura 5.6 é verificada a presença de algumas partículas, sugere-se que houve a formação de carbonato de cálcio, enquanto na (b) nota-se uma menor quantidade de tais partículas, as quais provavelmente foram recobertas pelo filme na medida em que mais camadas de solução foram depositadas; observa-se também a presença de fissuras. Tais partículas possuem dimensão da ordem de aproximadamente  $5\ \mu\text{m}$ . Nas superfícies das amostras recobertas por 3(c) e 5 camadas(d) não é observada a predominância das partículas de carbonato de cálcio, uma vez que a espessura do filme aumentou em função do maior número de camadas. Além disso, é possível verificar a presença do filme e de fissuras, as quais podem estar associadas a diversos fatores como a diferença dos coeficientes de dilatação dos filmes e do substrato bem como à irregularidade característica de amostras cimentícias. Na imagen da letra (d) foi observado que o filme mais espesso uniformizou e tampou as partículas de carbonato de cálcio.

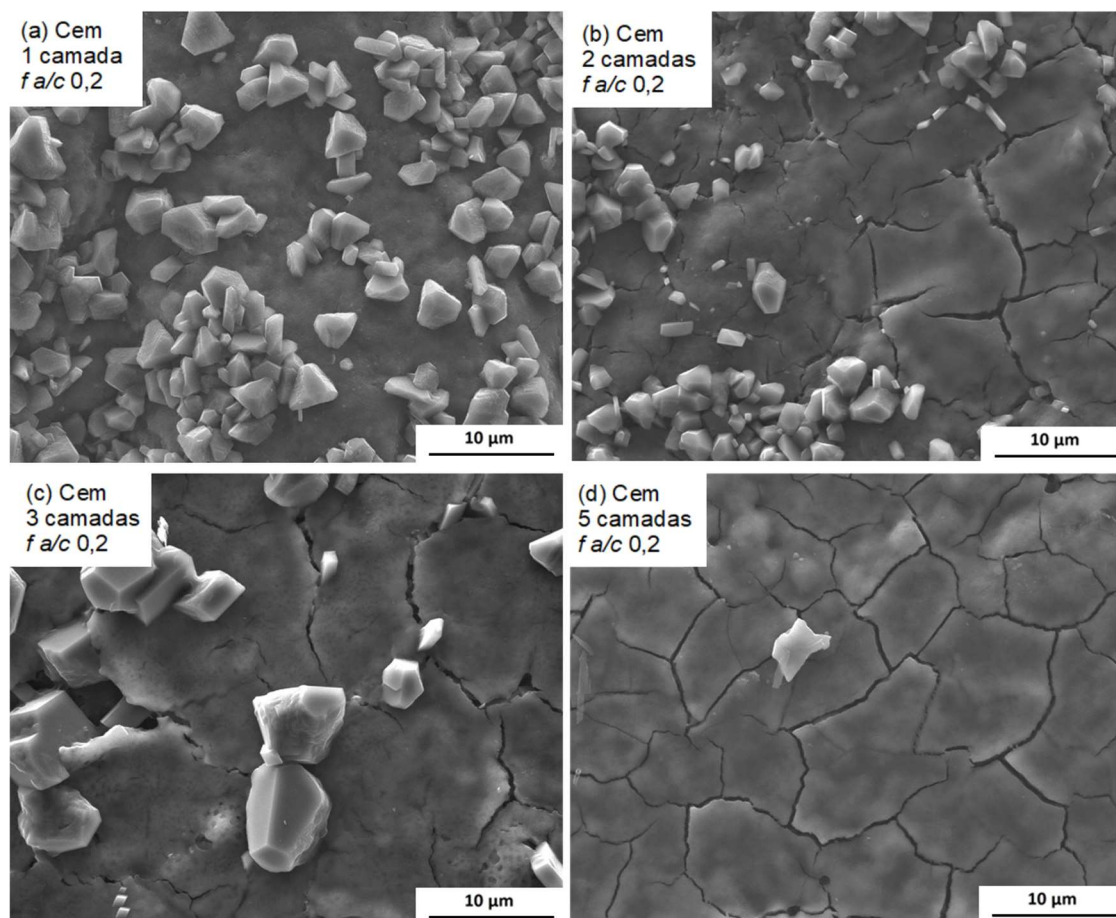


Figura 5.6 - Micrografias do substrato Cem com (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 5 camadas de filme de dióxido de titânio.

A espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) permitiu a identificação da composição química da região onde estão presentes as partículas. Na figura 5.7, referente às amostras sem recobrimento, um dos picos mais proeminentes pertencem ao C, que pode ter ocorrido através da formação do carbonato de cálcio, do filme de carbono utilizado como condutor elétrico utilizado na preparação da amostra para a análise no MEV ou mesmo pela sua presença na atmosfera. Ca, Si, K e O também foram encontrados, e a presença de tais elementos se dá por serem alguns dos constituintes do cimento. O potássio (K) pode ter sido encontrado tanto pela presença do  $K_2O$  na composição química elementar do cimento CPV, como também pode ter sido proveniente de contaminações do meio externo.

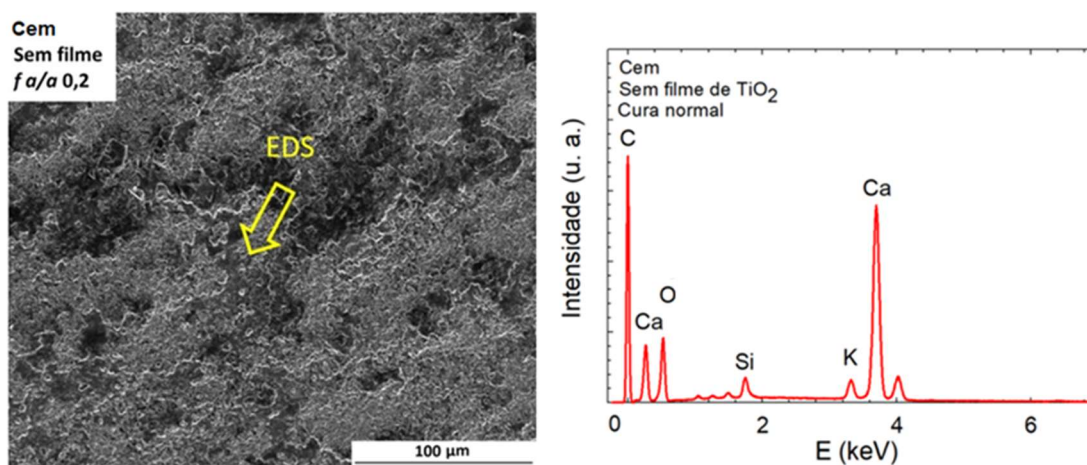


Figura 5.7 - Pasta de cimento com f a/c 0,2 sem filme de dióxido de titânio: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida da imagem.

O EDS também foi realizado nas amostras com 1 (figura 5.8) e 5 camadas (figura 5.9). Na partícula (EDS1) constatou-se a presença dos elementos cálcio (C), carbono (Ca), oxigênio (O), além de um pico de titânio (Ti) de baixa intensidade, enquanto no ponto 2, situado fora das partículas, identificou-se a presença dos mesmos elementos, além de sódio (Na), alumínio (Al), silício (Si) e potássio (K), os quais são elementos presentes nas matrizes cimentícias. Ao se comparar a maior intensidade do pico de C no ponto situado na partícula, nota-se mais um indício de que tais partículas se tratam do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

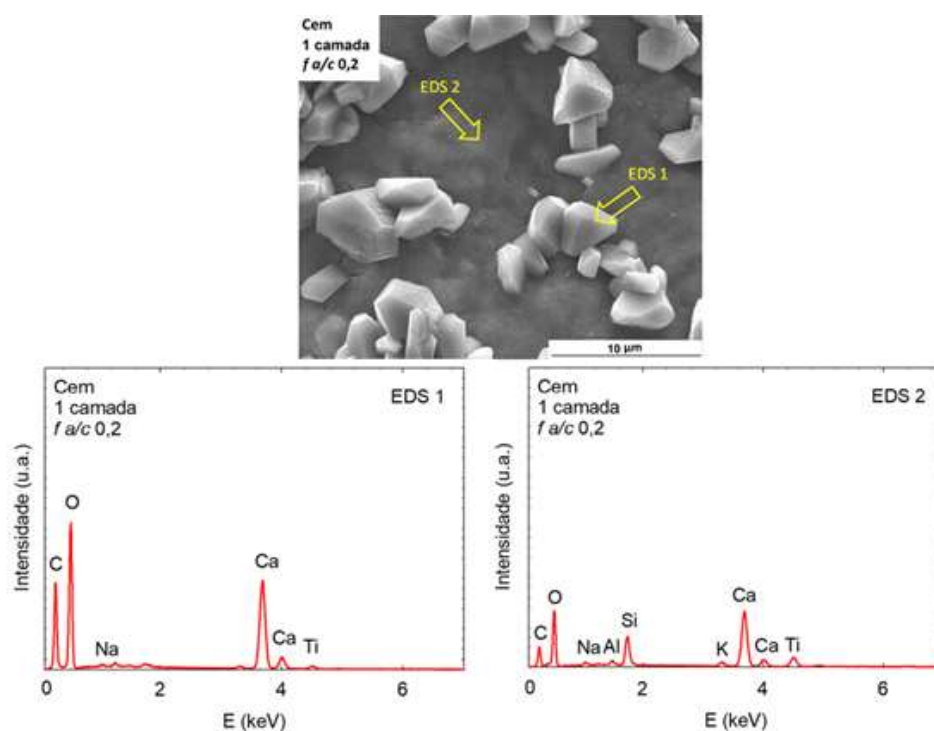


Figura 5.8 - Pasta de cimento com fator  $a/c$  0,2: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) EDS na partícula; e (c) EDS no filme de dióxido de titânio.

No substrato recoberto por 5 camadas de dióxido de titânio *sol-gel* foi feito o EDS no ponto indicado, identificando-se os elementos C, que se dá pela mesma razão já citada, além de O, Si, Ca, Al e K os quais provavelmente estão presentes na matriz cimentícia do Ti pertencentes ao filme de dióxido de titânio.

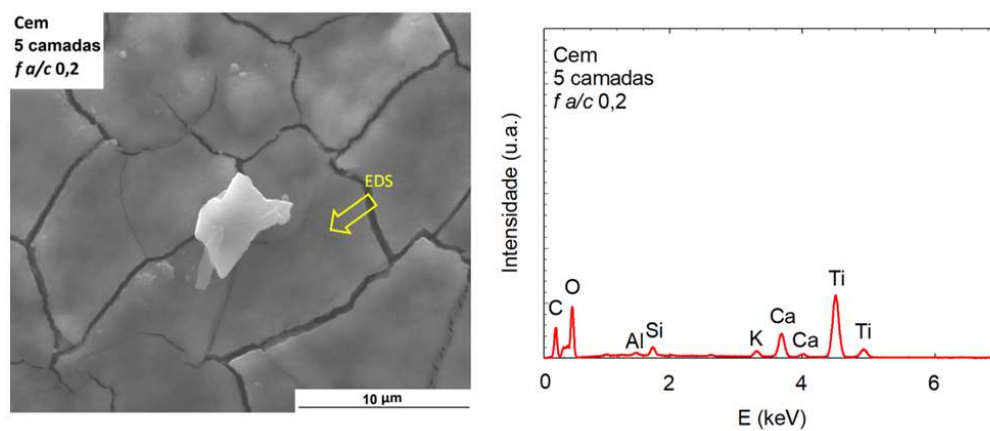


Figura 5.9 - Pasta de cimento com  $f a/c$  0,2 com 5 camadas de filme de dióxido de titânio: (a) microestrutura obtida por elétrons secundários; (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida da imagem.



A imagem da figura 5.10, mostra a superfície do filme após a deposição de 1 camada (a) e 5 camadas (b) de filme de dióxido de titânio no substrato Cem-SA. Nota-se que a superfície se mantém irregular, e apresenta partículas prismáticas. No detalhe da imagem da letra (b), com 5 camadas, é possível verificar a presença de microfissuras indicando a presença do filme de titânia embaixo das partículas; tais partículas possuem dimensões variadas, sendo em sua maioria na ordem de 5  $\mu\text{m}$ .

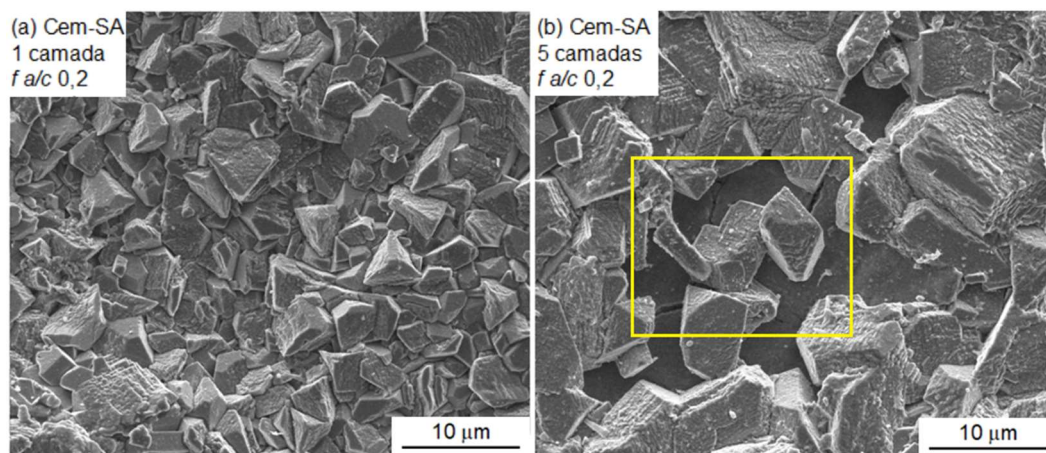


Figura 5.10 - Micrografias do substrato Cem-SA com (a) 1 e (b) 5 camadas de filme de dióxido de titânio

A figura 5.11, representa a superfície do substrato Cem-Q com 1 (a) e 5 camadas (b). Na imagem (a), é possível notar a irregularidade do substrato e a presença das partículas em menor quantidade, além de apresentar uma maior homogeneidade de filme na superfície se comparada ao substrato que apresenta a sílica em sua composição (figura 5.10).

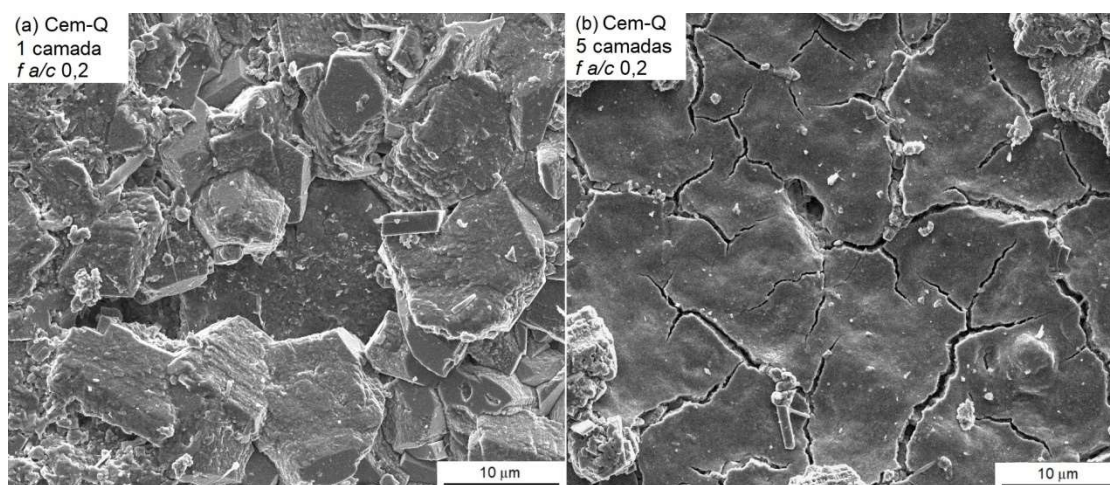


Figura 5.11 - Micrografias do substrato Cem-Q com (a) 1 e (b) 5 camadas de filme de dióxido de titânio

### 5.3. Degradação do corante Rodamina-B

A figura 5.12 mostra a degradação do corante em substrato de vidro sem recobrimento de filme de dióxido de titânio. Verifica-se que o corante não degradou nos primeiros tempos de exposição, no entanto, após 48 horas em contato com a luz UV, o corante foi degradado mesmo sem a presença do filme.

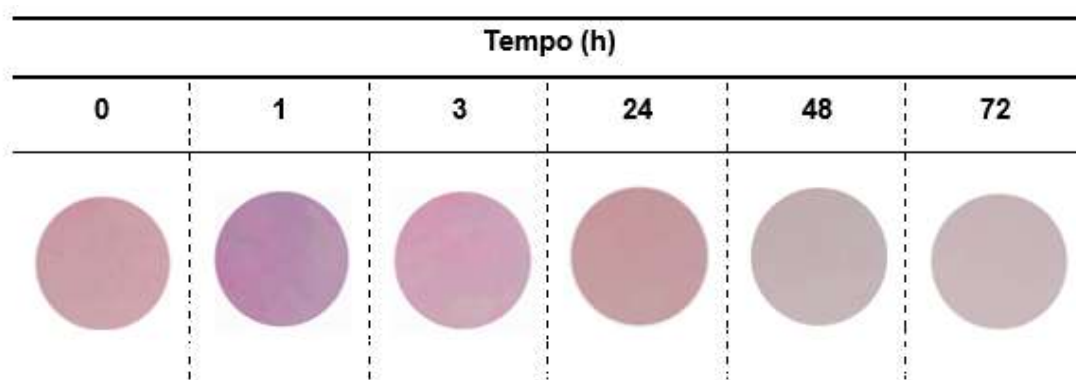


Figura 5.12 - Fotodegradação em substrato de vidro sem recobrimento de filme de dióxido de titânio.

Na figura 5.13, observa-se a degradação da Rodamina-B nas amostras Cem em função do tempo de exposição à luz UV. É possível verificar que após 2 horas em contato com a luz, todas as amostras apresentaram uma degradação significativa do corante. No entanto, assim como a amostra Cem sem filme, a amostra recoberta por 1 camada apresentou uma fotodegradação mais lenta em relação às demais. As amostras com 2 e 3 camadas foram completamente limpas após apenas 1 hora de exposição. Em contrapartida, a recoberta por 5 camadas apresentou manchas e estava com mais corantes. Apesar disso todas as amostras tiveram o corante praticamente todo degradado após 2 horas em contato com a luz. No entanto, a amostra com 5 camadas apresentou uma maior concentração de corante após a impregnação inicial da tinta, e, dessa forma, apresentou taxa de degradação mais alta por possuir maior área recoberta.




































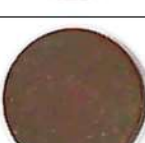









Tempo (min)	Sem filme	1 camada	2 camadas	3 camadas	5 camadas
0					
30					
60					
120					
180					
360					
1.440					
2.880					
4.320					

Figura 5.13 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem com e sem recobrimento de TiO<sub>2</sub> cristalino.

Na figura 5.14, é possível analisar a degradação do corante Rodamina-B nos substratos Cem-Q em função do tempo de exposição à radiação UV. A amostra recoberta por 5 camadas de filme de dióxido de titânio foi a que mais rapidamente degradou o corante. Em 30 minutos em contato com a luz UV quase toda superfície foi limpa, no entanto, é possível observar que a Rodamina-B foi completamente degradada após 2 horas em contato com a luz UV.

Entre as amostras recobertas, a que apresentou a menor velocidade de degradação foi aquela recoberta por 1 camada sendo possível observar os primeiros sinais de limpeza da superfície após 2 horas, enquanto as demais apresentaram notórias diferenças após os 30 primeiros minutos. Após 72 horas em contato com a radiação UV, todas as amostras cimentícias foram completamente limpas. Além disso, nota-se que, nos substratos Cem-Q, quanto maior o número de deposições de filme de dióxido de titânio, mais rapidamente as superfícies foram limpas.

A figura 5.15 representa as amostras Cem-SA recobertas por 1, 2, 3 e 5 camadas de dióxido de titânio e sem  $\text{TiO}_2$  cristalino. Assim como os resultados apresentados pelos demais substratos, dentre as que receberam filme, a amostra recoberta por apenas 1 camada de  $\text{TiO}_2$  foi a que apresentou fotocatalise mais lenta, começando a degradar o corante após 2 horas de exposição à luz UV. A amostra Cem-SA com 5 camadas ficou praticamente toda limpa após 3 horas, enquanto nas demais, foi possível observar a degradação completa do corante apenas após 72 horas.
















































Tempo (min)	Sem filme	1 camada	2 camadas	3 camadas	5 camadas
0					
30					
60					
120					
180					
360					
1.440					
2.880					
4.320					

Figura 5.14 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem-Q.
























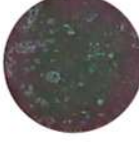
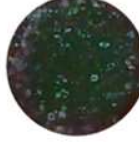


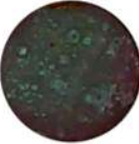
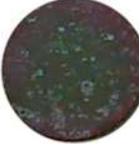
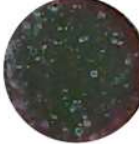



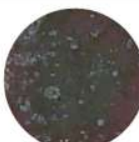
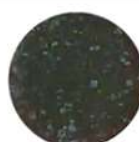










Tempo (min)	Sem filme	1 camada	2 camadas	3 camadas	5 camadas
0					
30					
60					
120					
180					
360					
1.440					
2.880					
4.320					

Figura 5.15 - Fotodegradação do corante Rodamina-B depositado nas amostras Cem-SA.

#### 5.4. AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Na figura 5.16, observa-se as imagens do substrato Cem em que é possível comparar os ângulos de contato entre a água e o substrato em função do tempo de exposição à luz UV. Verifica-se que nas amostras sem filme, o ângulo de contato praticamente não sofreu alterações, enquanto no substrato recoberto por uma camada já é possível observar variações nas 6 primeiras horas em contato com a luz UV. A amostra recoberta por uma 1 camada de dióxido de titânio apresentou ângulo próximo de  $60^\circ$  antes da exposição e após as 48 horas sofreu um decréscimo considerável. Embora apresentasse um menor ângulo de contato já nas primeiras horas, observa-se nas imagens do substrato recoberto por 5 camadas um leve aumento do ângulo após 24 horas seguido de queda acentuada ao final do ensaio, atingindo a superhidrofilicidade.

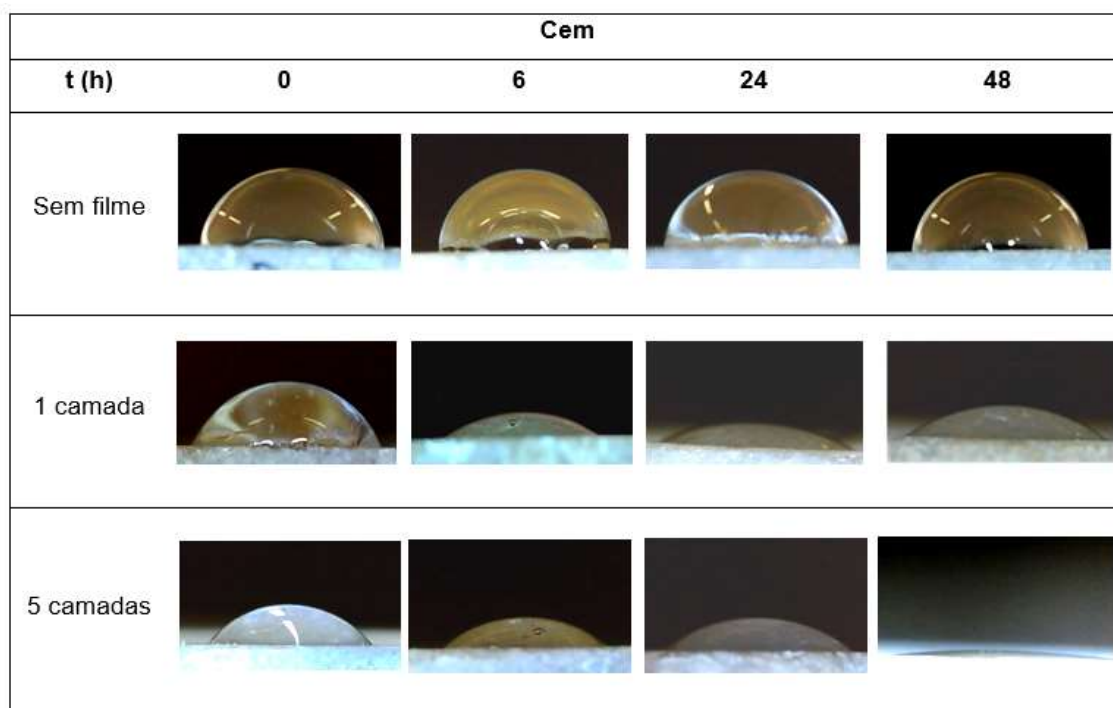


Figura 5.16 - Ângulo de contato das amostras Cem sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas.

As imagens dos ângulos de contato das amostras com quartzo (Cem-Q) estão representadas na figura 5.17. Assim como no substrato Cem, as amostras sem filme não apresentaram variações, no entanto, as amostras recobertas por 1 camada apresentaram

pequenas variações. É possível observar uma queda do ângulo de contato nas amostras com 5 camadas de filme após 48 horas de exposição.

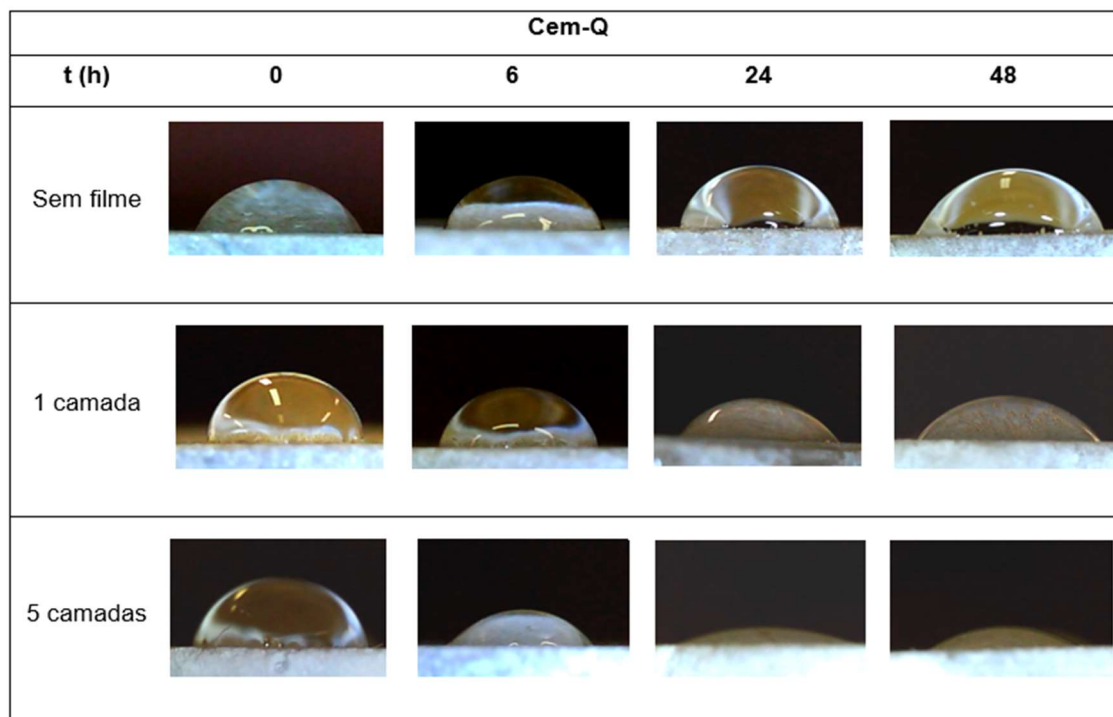


Figura 5.17 - Ângulo de contato das amostras Cem-Q sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas.

A figura 5.18 mostra os ângulos de contato do substrato com sílica ativa, que foram as condições que apresentaram maiores ângulos de contato ao final das 48 horas de exposição à luz UV. Assim como nos outros substratos, praticamente não foi observada variação do ângulo de contato nas amostras sem filme. Nota-se também que os ângulos das amostras após 48 horas de exposição sofreram aumento com relação aos obtidos com 24 horas, provavelmente por contaminação da amostra.



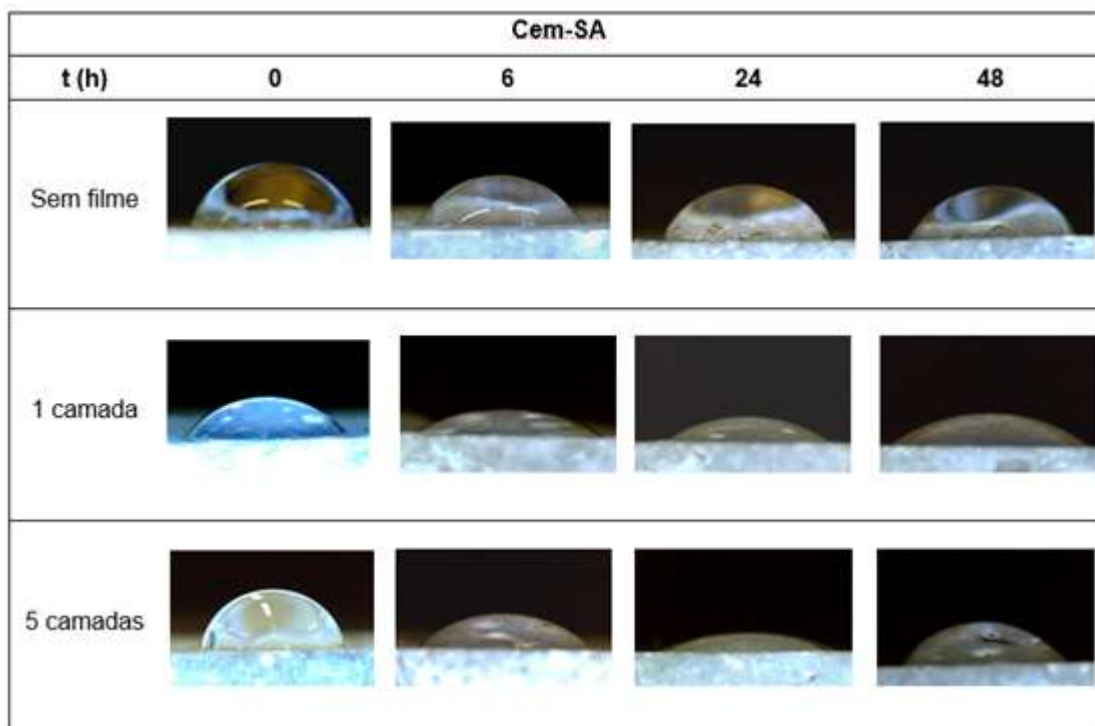


Figura 5.18 - Ângulo de contato das amostras Cem-SA sem filme, com 1 e 5 camadas após 0, 6, 24 e 48 horas.

No gráfico da figura 5.19, é possível comparar a atividade fotoinduzida dos substratos Cem recobertos por 1, 2, 3 e 5 camadas de filme. Nota-se que na amostra sem filme o ângulo se manteve praticamente estável após as 48 horas em contato com a luz UV. Embora tenha sido observado um acréscimo após 6 horas de exposição, o substrato recoberto por 5 camadas apresentou o menor ângulo de contato ao final do ensaio, alcançando valores de aproximadamente  $10^\circ$ . Entre as amostras que receberam filme de dióxido de titânio, a que foi recoberta por apenas uma camada, apresentou ao final do ensaio o maior ângulo de contato entre a água e o substrato. No entanto, a mesma tendência não se repetiu para as amostras recobertas por 2 e 3 camadas. Após as 48 horas, o substrato recoberto por 2 camadas apresentou uma maior atividade fotoinduzida do que a recoberta por 3, a qual apresentou um aumento nas primeiras horas em contato com a luz e com pouca variação até o final.

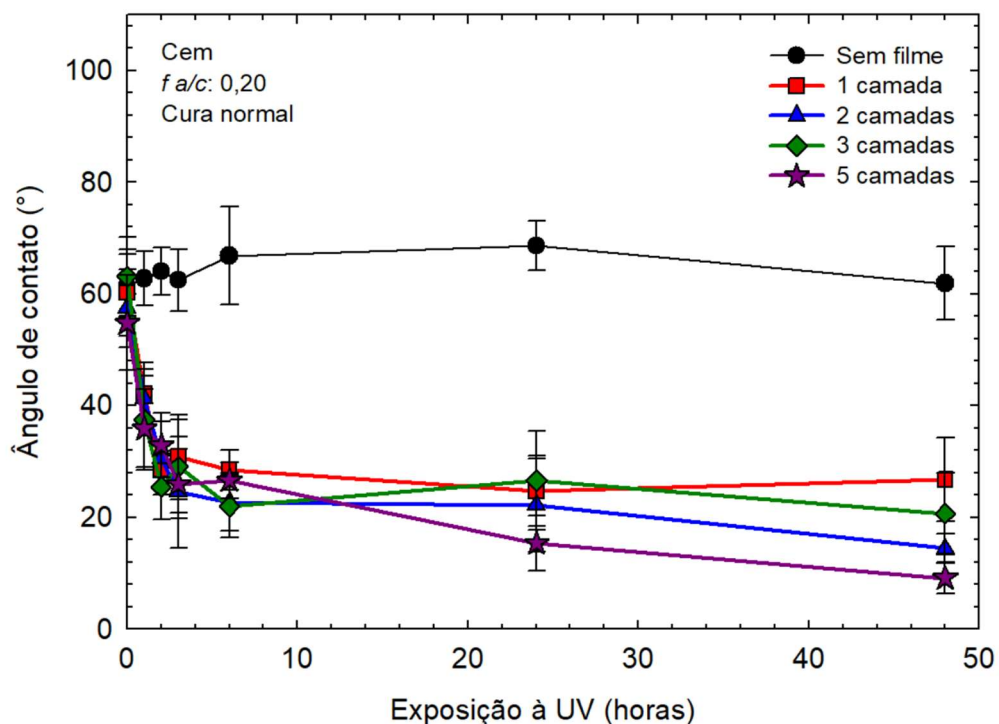


Figura 5.19 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem.

Na amostra Cem-Q (figura 5.20), observa-se que o substrato recoberto por 5 camadas apresentou comportamento similar ao da condição Cem embora não tenha atingido ângulo tão baixo, chegando a aproximadamente 20°. Após 6 horas, o substrato sem filme apresentou uma queda no ângulo de contato, porém não houve variações significativas após as 48 horas em contato com a luz UV. A amostra que apresentou comportamento mais hidrofílico assim como no substrato Cem, foi a recoberta por 5 camadas, no entanto, o ângulo foi de aproximadamente 20°. Os demais substratos recobertos por filme de dióxido de titânio apresentaram ângulos aproximados de 30°.

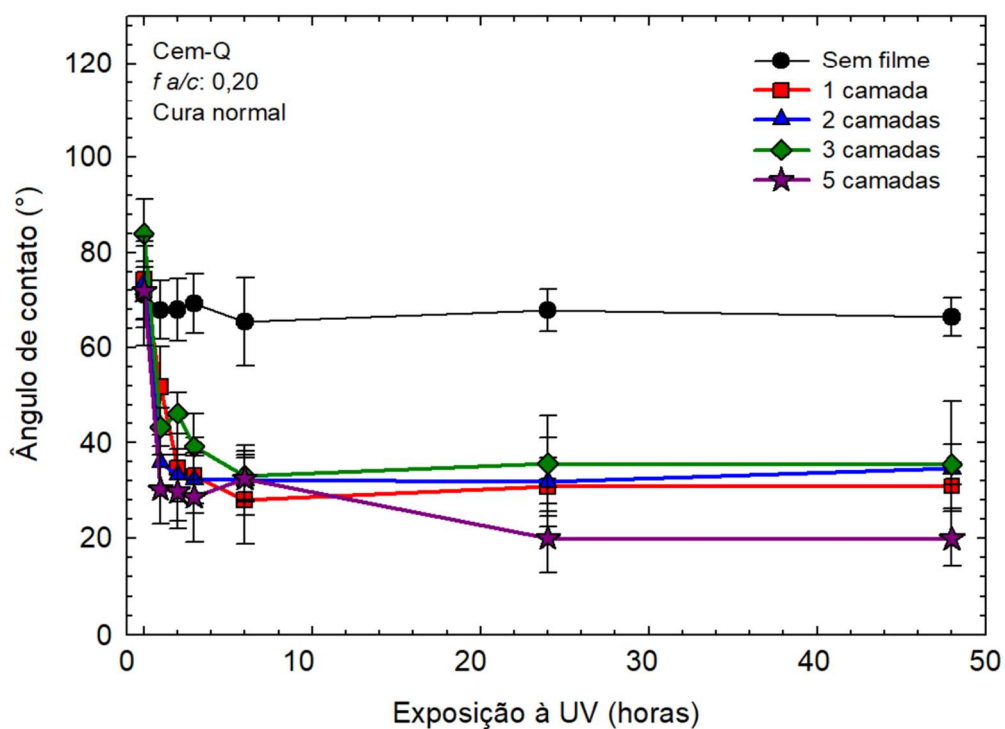


Figura 5.20 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem-Q.

Na figura 5.21 é possível observar o substrato Cem-SA. Na amostra sem filme, foi observado um aumento do ângulo de contato medido inicialmente, de aproximadamente 60°. Os substratos recobertos por 1 e 2 camadas apresentaram comportamentos similares, apesar de, após o ensaio, o com 1 camada de filme apresentar ângulo inferior ao de 2 camadas. Além disso, tanto a amostra com 3 camadas quanto a com 5 camadas apresentaram uma leve queda do ângulo após 24 horas de ensaio e se mantiveram praticamente estáveis até o final, apresentando valores de aproximadamente 30°, sendo o substrato com os ângulos mais elevados deste ensaio.

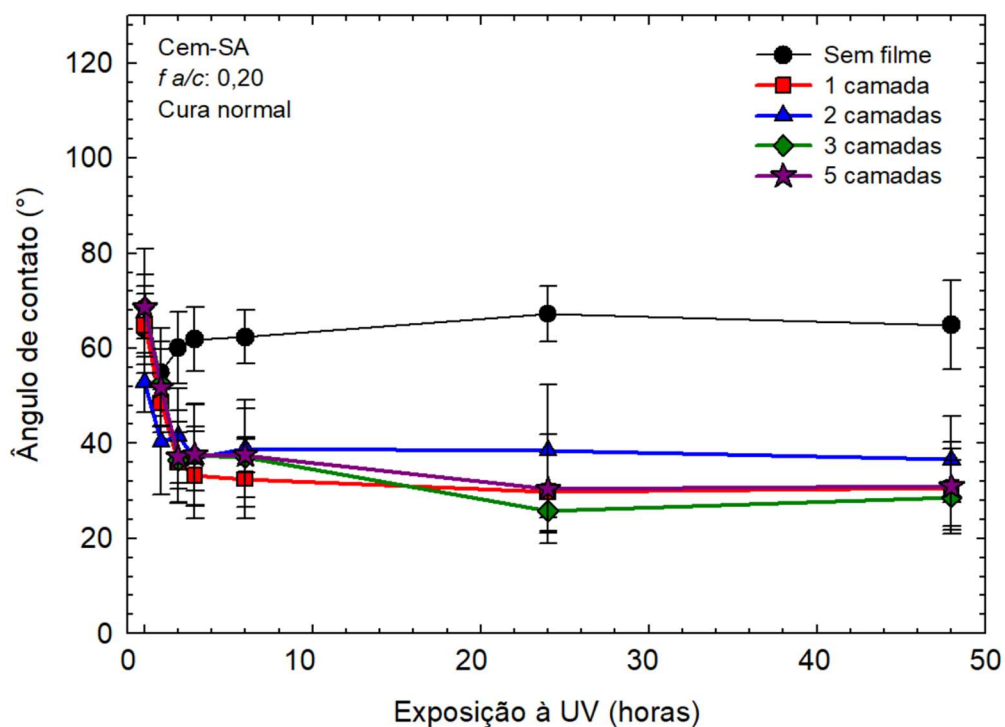


Figura 5.21 - Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à irradiação UV das amostras Cem-SA.

No gráfico da figura 5.22 observa-se a variação entre o ângulo de contato inicial e após 48 horas em contato com a luz UV. Nos substratos Cem e Cem-Q verifica-se que as amostras recobertas por 5 camadas de filme foram as que apresentaram maiores variações, chegando a alcançar valores superiores a 80% na amostra Cem. A Cem-SA com 5 camadas não apresentou o mesmo comportamento embora tenha apresentado valores muito aproximados ao de 3 camadas, o qual observou-se maior variação. Dentre os 3 substratos, o que apresentava sílica ativa em sua composição foi aquele que o ângulo de contato menos variou em função do número de camadas de filme de dióxido de titânio, enquanto o composto apenas por cimento foi o que apresentou maiores variações.



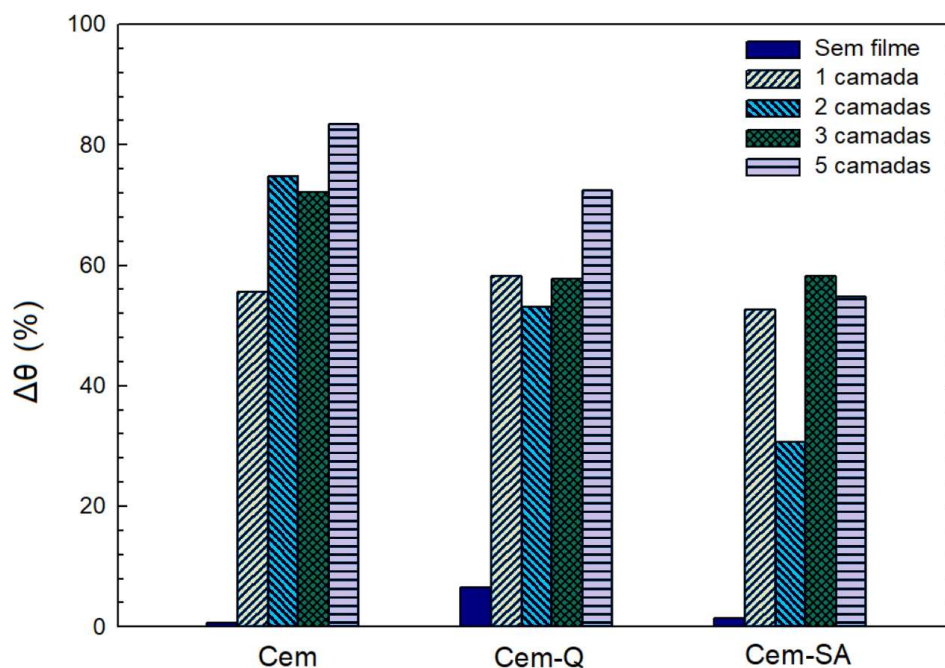


Figura 5.22 - Variação percentual do ângulo de contato em relação ao ângulo inicial em função do número de camadas para os substratos Cem, Cem-Q e Cem-SA

No gráfico representado pela figura 5.23 é possível analisar a variação do ângulo de contato em graus. Verifica-se que todos os substratos recobertos com 5 camadas foram aqueles que apresentaram as maiores variações (%), aproximando-se dos valores das amostras recobertas por 3 camadas. Conforme o esperado, os substratos sem filme praticamente não apresentaram variação. Observa-se no substrato Cem-Q sem filme apresentou um valor negativo, indicando que o ângulo de contato aumentou em função do tempo. Tal fato pode ter ocorrido devido a contaminações provenientes do meio externo.

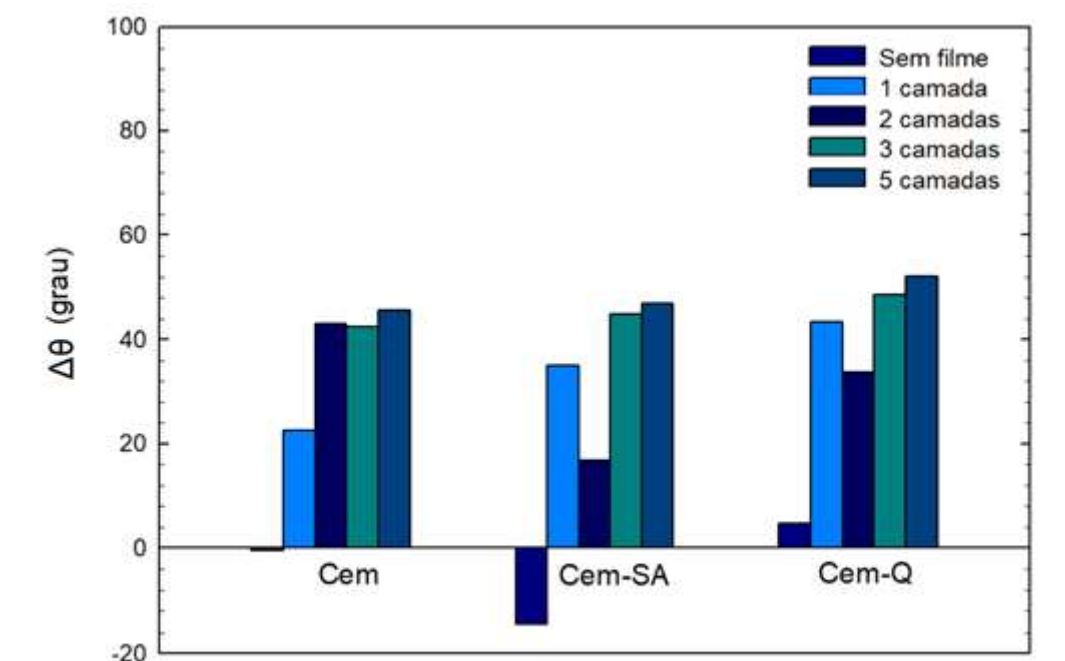


Figura 5.23 - Variação do ângulo de contato em graus em função do número de camadas para os substratos Cem, Cem-Q e Cem-SA.

## 5.5. DISCUSSÃO

No substrato Cem, foi verificada a presença da fase cristalina anatase apenas nos substratos recobertos por 3 e 5 camadas. Nas demais amostras, há indícios da presença de dióxido de titânio devido à fotocatalise observada através da degradação da Rodamina-B e da redução do ângulo de contato, ambos após exposição à luz UV. No entanto, sugere-se que as fases cristalinas do dióxido de titânio não foram observadas na DRX por limitações da técnica devido à pequena espessura dos filmes compostos por 1 e 2 camadas. O dióxido de titânio apenas apresenta capacidade fotoinduzida em suas fases cristalinas, principalmente anatase e rutilo (Li *et al*, 2005).

Ao contrário do verificado por Binaset *al* (2018) e Hot *et al* (2017), foi difícil distinguir diferença na influência dos substratos, usados nesta pesquisa, com relação à fotoatividade dos materiais. Todos os substratos apresentaram o mesmo padrão, apenas a sílica ativa que mudou a velocidade de degradação do corante. Sugere-se essa ocorrência à baixa trabalhabilidade das pastas com sílica. Isto se dá devido à sua alta área superficial

específica, ela retém boa parte da água adicionada à mistura, reduzindo consideravelmente sua trabalhabilidade, resultando em uma maior viscosidade da massa. Nos substratos Cem-Q, as amostras que apresentaram maior atividade fotoinduzida foram as recobertas por 5 camadas de filme de dióxido de titânio anatase, as quais apresentaram tanto a degradação da Rodamina-B assim como a variação do ângulo de contato após exposição à luz UV superiores às demais. Na difração de raios-X, assim como no substrato Cem e Cem-SA, foi verificada a presença de anatase apenas nas amostras com 3 e 5 camadas.

Através dos ensaios de DRX verifica-se a presença de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), e sugere-se que estas sejam as partículas observadas nas superfícies através das imagens de MEV e EDS. Outro indício de que tais partículas se tratam realmente do carbonato de cálcio se dá pelo fato de não ter sido verificada a presença evidente de portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) que é uma fase do cimento consumida pela calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Apesar de não ter sido observada uma variação significativa nos resultados observados entre os diferentes tipos de substrato, o substrato que continha sílica em sua composição apresentou superfície mais irregular do que as demais. Tal fato pode ter influenciado nos resultados finais dos ensaios de atividade fotoinduzida. Sugere-se essa ocorrência também à baixa trabalhabilidade das pastas com sílica.

Nas amostras com filme, foi observada uma relação entre a capacidade fotoativa e a quantidade de camadas de filme de dióxido de titânio. Os substratos que continham os filmes mais espessos, 5 camadas, apresentaram uma tendência a ter maior fotoatividade. Na hidrofobicidade fotoinduzida os substratos que apresentaram maior variação do ângulo de contato da água foram os com 5 camadas de filme, assim como foi possível observar a mesma tendência na fotodegradação do corante. No entanto, fatores como a irregularidade, a porosidade, e a rugosidade da superfície podem ter prejudicado a deposição, a aderência, ou mesmo ter favorecido uma infiltração do corante ao substrato, ocasionando uma menor área suja pelo corante. Apesar disso, no substrato Cem-Q, que foi o que apresentou melhor uniformidade da Rodamina-B, foi claramente observada a maior fotodegradação do corante nas amostras com 5 camadas.

Sugere-se que tal fato ocorra devido à melhor homogeneidade do filme, uma vez que, à medida que mais camadas são depositadas, as partículas, supostamente de carbonato de cálcio, que tornam a superfície não uniforme são recobertas equanto maior a quantidade de  $\text{TiO}_2$  iluminado, mais pares elétron-buraco são criados capazes de reagir e então apresentar uma maior fotoatividade. Tais conclusões também foram ao encontro das de Chen *et al* (2016), em que os autores afirmam que quanto mais camadas de filme, maior a hidrofilicidade fotoinduzida. No entanto, há um limite na espessura do filme, pois a luz UV atinge determinada profundidade devido à transparência do filme, e a partir do momento em que ele atinge uma maior espessura e deixa de apresentar tal transparência (Darwish *et al*, 2016), menos pares elétrons-buraco são formados.

No substrato composto apenas por cimento e vidro, ambos sem filme, começou a ser observada a limpeza da superfície após 24 horas em contato com a luz UV, devido à degradação natural da Rodamina-B (CHEN e POON, 2009). Além disso, as amostras com sílica ativa retardaram a degradação do corante nas amostras sem filme. Sugere-se que a ocorrência de tal fato esteja relacionada à morfologia da superfície, que, por serem mais irregulares, apresentam uma maior área superficial específica, e, em consequência, uma maior área de contato do substrato com o corante favorecendo sua área coberta. Tal fato pode ocasionar uma maior concentração de corante na superfície. O inverso ocorre com o quartzo, que possui a superfície mais lisa entre os 3 tipos de substratos, e foi o que apresentou uma degradação “natural mais rápida” da Rodamina-B.

Nas amostras sem filme não foi observada capacidade fotoativa, uma vez que não houve variação do ângulo de contato e nem degradação do corante em função do tempo de exposição à luz UV. Segundo Nakajima *et al* (2001), apenas poderia ser considerada como superhidrofílica, as amostras Cem com 5 camadas de filme de dióxido de titânio anatase, pois eles afirmam que esses valores devem ser inferiores a  $10^\circ$  e para esse substrato atingiu-se valores médios de  $9^\circ$ .

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível avaliar a fotoatividade dos diferentes substratos recobertos por dióxido de titânio, e conclui-se que:

- É possível fazer recobrimento de filme homogêneo e cristalino em material cimentício pela técnica *spin-coating*;
- O hidróxido de cálcio leva à formação de  $\text{CaCO}_3$  que pode comprometer as propriedades fotoativas;
- Os substratos estudados não apresentaram grande influência na atividade fotocatalítica;
- Todas as amostras contendo filme apresentaram propriedades de hidrofilia fotoinduzidas e fotocatalíticas;
- O número de camadas de filme influenciou na fotoatividade do material.

### 6.1. Sugestões de trabalhos futuros

- Avaliar o tempo de cura antes de fazer a deposição cristalina;
- Fazer a deposição do dióxido de titânio pela técnica de deposição *dip-coating*.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. *A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores*. Química Nova, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002
- ARTURI, K. R.; JEPSEN, H.; CALLSEN, J. N.; SOGAARD, E. G.; SIMONSEN M. E. *Superhydrophilicity and durability of fluoropolymer-TiO<sub>2</sub> coatings*. Progress in Organic Coatings, v. 90, p. 132-138, 2016
- BINAS, V.; PAPADAKI, D.; MAGGOS, Th.; KATSANAKI, A.; KIRIAKIDIS, G. *Study of innovative photocatalytic cement based coatings: The effect of supporting materials*. Construction and Building Materials, v. 168, p. 923-930, 2018
- BISCHOFF, B. L.; ANDERSON, M. A. *Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO<sub>2</sub>)*. Chem. Mater., v. 7, p. 1772-1778, 1995
- BRANDÃO, F. D. *Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO<sub>2</sub>*. Dissertação de Mestrado em Física – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2008
- CASTRO, A. L.; SANTOS, R. F. C.; GONÇALVES K. M.; QUARCIONI V. A. *Caracterização de cimentos compostos com resíduo da indústria de cerâmica vermelha*. Cerâmica, v. 63, p. 65-76, 2017
- CHEN, B.; ZHANG, H.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. F. *Mechanism of Inhibition of Nanoparticle Growth and Phase Transformation by Surface Impurities*. Physical Review Letters, v. 98, p. 106103, 2007
- CHEN, H. M.; LIU R. *Architecture of metallic nanostructures: Syntesis Strategy and Specific Applications*. The Journal of Physical Chemistry, v. 115, p. 3513-3527, 2011
- CHEN, J.; POON, C. *Photocatalytic construction and building materials: From Fundamentals to applications*. Building and Environment, v. 44, p. 1899-1906, 2009
- CHEN, W.; KOSHY, P.; SORRELL, C. C. *Effects of film topology and contamination as a function of thickness on the photo-induced hydrophilicity of transparent TiO<sub>2</sub> thin films deposited on glass substrates by spin coating*. Journal Material of Science, v. 51, p. 2465-2480, 2016
- CHOO LAEI, M; RASHIDI, AM; ARDJMANDA, M; YADEGARI, A. *The effect of nano silica on the physical properties of oil well cement*. Material Science Engeneering, v. 538, p. 288-294, 2012
- DARWISH, A. A. A.; ABU-SAMAHA, F. S.; MOHAMED, Z.; EL-NAHASS, M. M. *Influence of Film Thickness and Annealing Temperature on Optical Properties of Nanostructured-TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating Technique*. International Journal of Nanoscience, v. 16, p. 1650028-1-9, 2016

- DIAMANTI, M. V; ORMELLESE, M; PEDEFERRI M. *Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide*. Cement and Concret Research, v. 38, p. 1349-1353, 2008
- DORNELLES, K. A. *Absortância solar de superfícies opacas: Métodos de determinação e Base de Dados para Tintas Látex Acrílica e PVA*. Tese de Doutorado em Arquitetura e Construção – Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2008
- FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR. A. De.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. *Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade*. Cerâmica, v. 59, p. 620-632. 2013
- FILHO, Ruy Braz da Silva. *Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio*. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. *Titanium Dioxide Photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 1, p. 1-21, 2000
- FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, v. 9, p. 750-760, 2006
- GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 9, p. 1-12, 2008
- GOTIC, M.; IVANDA, M.; SEKULIC, A.; MUSIC, S.; POPOVIC, S.; TURKOVIC, A.; FURIC, K. *Microstructure of nanosized TiO<sub>2</sub> obtained by sol-gel synthesis*. Materials Letters, v. 28, p. 225-229, 1996
- HABIBI, M. H.; TALEBIAN, N.; CHOLJ. *The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films*. Dyes and Pigments, v. 73, p. 103-107, 2007
- HENCH, L.; WEST, J. K. *The sol-gel process*. Chem. Rev, v. 90, p. 33-72, 1990
- HOU, P; KAWASHIMA, S; KONG, D; CORR DAVID, J; QUIAN J; SHAH, SP. *Modification effects of colloidal nano SiO<sub>2</sub> on cement hydration and its gel property*. Composites: Part B, v. 45, p. 440-448, 2013
- HOT, J.; TOPALOV, J.; RINGOT, E.; BERTRON, A. *Investigation on Parameters Affecting the Effectiveness of Photocatalytic Functional Coatings to Degrade NO: TiO<sub>2</sub> Amount on Surface, Illumination, and Substrate Roughness*. International Journal of Photoenergy, 2017, 14 pag.

HOUMARD, M.; VASCONCELOS, D. C. L.; VASCONCELOS, W. L.; BERTHOMÉ, G.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. *Water and oil wettability of hybrid organic-inorganic titanate-silicate thin films deposited via a sol-gel route*. *Surface Science*, v. 603, p. 2698-2707, 2009

JIANG, B.; ZUO J. M.; JIANG, N.; O'KEEFFE, M.; SPENCE, J. C. H. *Charge density and chemical bonding in rutile, TiO<sub>2</sub>*. *Foundations of Crystallography*, v. 59, p. 341-350, 2003

KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY, R.; SANJABI S. *Photocatalytic evaluation of a titânia thin film on glazed porcelain substrates via a TiCl<sub>4</sub> precursor*. *Reaction Kinetics Mechanisms Catalysis*, v. 103, p. 289-298, 2011

KHAIRUTDINOV, R. F. *Chemistry of semiconductor nanoparticles*. *Russian Chemical Reviews*, v. 67, pg. 109-122, 1998

KREBS, F. C. *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 93, p. 394-412, 2009

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W.N. *O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno*. *Ambiência*, v. 4, p. 309-325, 2008

LI, G.; CHEN L.; GRAHAM, M. E.; GRAY, K. A. *A comparison of mixed phase titâniaphotocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 275, p. 30-35, 2007

LI, Z., HOU, B., XU, Y. *Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles*. *Journal of Solid State Chemistry* v. 178, p. 1395-1405, 2005

MACHIDA, M.; NORIMOTO, K.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. *The effect of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst*. *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 2569-2574, 1999

MASALA, O.; SESHADRI, R. *Synthesis Routes for Large Volumes of Nanoparticles*. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 34, p. 41-81, 2004

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. *A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type synthesis and its applications*. *Journal Material of Science*, v. 46, p. 3669-3686, 2011

MAMANI, J. B. *Estrutura e propriedades de nanopartículas preparadas via sol-gel*. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade de São Paulo. São Paulo. 2009



MELO, J. V. S. de. *Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2011

MENDOZA, C.; VALLE, A.; CASTELLOTE, M.; BAHAMONDE, A.; FARALDOS, M. *TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 178, p. 155-164, 2015

MONTES, P. J. R. *Produção e caracterização de nano pós fosforescentes dopados com íons de terras raras*. Tese de Doutorado em Física – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2009

MORAIS, E. A. *Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade de São Paulo. São Carlos. 2002

NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *Recent Studies on Super-Hydrophobic Films*. Monatshefte für Chemie, v. 132, p. 31, 2001

NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. *Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”*. Química Nova, v. 26, p. 674-677, 2003

NETTO, R. M. *Materiais Pozolânicos*. Monografia de Curso de Especialização - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2006

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

NONOAMI, T. *et al. Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification*. Catalysis Today, v. 96, p. 113-118, 2004

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. *Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials*. Construction and Building Materials, v. 25, p. 528-590, 2011

OLIVEIRA, M. R. S. *Superfícies hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas*. Tese de doutorado em Ciências – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011

OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. *Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório*. Química Nova, v. 28, p. 141-144, 2005

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S.C.; SEERY, M. K.; FALARAS P.; KONTOS, A.G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O’SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. *A review on the visible light active titanium*

*dioxide photocatalysis for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 125, p. 331-349, 2012

REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTIE, R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. 3ª edição. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1988

RESENDE, S. F. *Síntese de materiais compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> via sol-gel para adsorção de água*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais em Engenharia Química. Belo Horizonte. 2014

SANTOS, J. F. *Desenvolvimento de estudos para a elaboração do plano duodecenal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral*. Relatório Técnico 36, Perfil do Titânio, 2010

SCHMIDT, H.; JONSCHKER, S.; GOEDICKE, S.; MENNIG, M. *The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 19, p. 39-51, 2000

SEGAL, D. *Chemical synthesis of ceramic materials*. Journal Mater. Chem, v. 7, p. 1297-1305, 1997

SHAN, A.Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. Applied Catalysis A: General, v. 389, p. 1-8, 2010

SOUZA, V. V. M.; RIPPER, T. *Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto*. PINI, Ed. 1. São Paulo, 1998.

TREVIZANI, R. B. *Funcionalização de argamassa com deposição de titânia (TiO<sub>2</sub>) produzida por rota sol-gel*. Dissertação de Mestrado em Construção Civil – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte. 2016

TSOUKLERIS, D.S.; KONTOS, A. I.; ALOUPOGIANNIS, P.; FALARAS, P. *Photocatalytic properties of screen-printed titânia*. Catalysis Today, v. 124, p. 110-117, 2007

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. *Understanding polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>*. Journal of Physical Chemistry B, v. 104, p. 3481-3487, 2000

ZHAO, X.; XHAO, Q.; YU, J.; LIU, B. *Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses*. Journal of Non-Crystalline solids, v. 354, p. 1424-1430, 2008