

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGAMASSAS COM DEPOSIÇÃO DE TITÂNIA (TiO<sub>2</sub>)**  
**PRODUZIDA POR ROTA SOL-GEL**

Rodrigo Bergami Trevisani

Belo Horizonte

2016

**Rodrigo Bergami Trevizani**

**“FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGAMASSA COM DEPOSIÇÃO DE TITÂNIA (TiO<sub>2</sub>)  
PRODUZIDA POR ROTA SOL-GEL”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil.

Área de concentração: Materiais de Construção Civil.

Linha de pesquisa: Mat. Cimentícios.

Orientador: Dr. Manuel Houmard

Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Adriana G.Gumieri

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2016



T814f

Trevizani, Rodrigo Bergami.  
Funcionalização de argamassa com deposição de Titânia (TiO<sub>2</sub>)  
produzida por rota- sol-gel [manuscrito] / Rodrigo Bergami Trevizani. –  
2016.

112 f., enc.: il.

Orientador: Manuel Houmard.  
Coorientadora: Adriana G. Gumieri.

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

Anexos: f.110-112.

Bibliografia: f.105-109.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.  
3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Argamassa - Teses. I. Houmard, Manuel.  
II. Gumieri, Adriana Guerra. III. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

RODRIGO BERGAMI TREVIZANI

**"FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGAMASSAS COM DEPOSIÇÃO DE TITÂNIA  
(TiO<sub>2</sub>) PRODUZIDA POR ROTA SOL-GEL"**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 28 de junho de 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manuel Noel Paul Georges Houmard  
Orientador - UFMG

Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri  
Coorientadora – UFMG

Prof. Dr. Fabrício Moura Dias  
UNILESTE

Prof. Dr. White José dos Santos  
UFMG

*“Não tentes ser bem sucedido,  
tenta antes ser um homem de valor.”*

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta colaboraram para o desenvolvimento do presente trabalho.

Em especial à Prof<sup>a</sup>. Adriana Guerra Gumieri que foi fundamental para meu ingresso no Mestrado em Construção Civil da UFMG, bem como me forneceu todo apoio e orientação quando necessário. À Adriana todos meus cumprimentos e sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador Prof. Manuel Houmard agradeço todo apoio, compreensão e dedicação que teve comigo durante o processo de desenvolvimento da presente pesquisa.

Agradeço aos meus pais, Mauro S. Trevizani e Dalva Bergami pelo apoio incondicional aos meus estudos.

À minha namorada, cúmplice e amiga Larissa Vita que sempre esteve compreensiva nas minhas ausências durante os estudos e tempos dedicados ao mestrado.

A todos os amigos do Departamento de Materiais de Construção Civil da Escola de Engenharia da UFMG.

Ao Centro de Microscopia da UFMG.

Aos técnicos e professores do Laboratório de Difração e Fluorescência de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

## RESUMO

Os custos com desenvolvimento e manutenção de edificações geram impactos consideráveis à economia de um país. Dessa forma, a durabilidade das mesmas é de grande importância para o auxílio à uma economia sadia. As fachadas das edificações podem ser consideradas como os elementos de maior contato com o ambiente externo, assim, entendendo-se que a degradação começa do exterior para o interior, funcionalizar materiais de construções empregados em fachadas pode ser uma alternativa viável ao combate de tal processo. Tal funcionalização pode ser realizada com dióxido de titânio tendo em vista suas propriedades particulares. A propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é capaz de promover a degradação dos poluentes atmosféricos e, associada à superhidrofobicidade, conferir à estrutura propriedade de auto-limpeza. A rota sol-gel para a fabricação de nano e micro titânia aparece como possível metodologia a ser utilizada para recobrimentos. Tal rota apresenta um produto homogêneo, baixo custo e elevada pureza. Nesse contexto, a presente pesquisa tem por objetivo a confecção de argamassas funcionalizadas com filmes finos de dióxido de titânio, produzidos por tecnologia sol-gel, a fim de produzir superfícies com propriedade de auto-limpeza. Foram confeccionadas amostras com três tipos de recobrimentos, realizados por *dip-coating*, sendo um com apenas uma camada de dióxido de titânio, outra com duas camadas de dióxido de titânio e uma terceira com duas camadas sendo uma de dióxido de silício e outra de dióxido de titânio. Todos os recobrimentos foram realizados em soluções sol-gel. A título de comparação, foram também confeccionadas amostras com recobrimento de pó sol-gel cristalino disperso em álcool e amostras com a incorporação de pó sol-gel cristalino de dióxido de titânio à argamassa, sendo essas metodologias usualmente encontradas neste tipo de estudo. As amostras foram avaliadas via difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por energia dispersiva, resistência à compressão, avaliação de incremento e perda de massa e exposição à intempéries climáticas. Os resultados obtidos inferem que a técnica de recobrimento realizado foi efetiva, contudo um grande número de fissuras é observada nos filmes depositados. Não foi possível a identificação das fases presentes pela técnica de difração de raios X e observou-se perda de massa referente ao tratamento térmico nas amostras de argamassa prejudicando ligeiramente suas resistências à compressão. Enfim, não foram observadas variações referentes à degradação ou redução da sujidade das amostras expostas às intempéries externas para nenhuma amostra. Entretanto, a quantidade de  $\text{TiO}_2$  presente na superfície, e potencialmente capaz de promover a propriedade de auto-limpeza, foi superior nas amostras revestidas por tecnologia sol-gel em comparação com os métodos classicamente usados na área de construção civil.

Palavra chave: Dióxido de titânio, argamassa, sol-gel, funcionalização superficial, auto-limpeza

## ABSTRACT

The costs with development and maintenance of buildings create considerable impacts to a country's economy. Therefore, their durability is greatly important to favor a healthy economy. The buildings façades can be considered as the elements with the most of contact with the external environment. Thus, by understanding that the degradation begins from the outside to the inside, the functionalization of construction materials used on façades can be a viable alternative to prevent this process. This functionalization can be done with titanium dioxide due to its particular properties. The photocatalytic property of the  $\text{TiO}_2$  is capable to promote the degradation of the air pollutants. And, associated to the superhydrophilicity, it could activate the self-cleaning property. The sol-gel process for nano and micro titania fabrication appears as a possible methodology to be used for coatings. Such route presents a low cost, high pureness, and homogeneous product. In this context, the current research has the aim to make mortars functionalized with thin films of titanium dioxide produced by sol-gel technology in order to produce surfaces with self-cleaning property. Samples were produced with three types of coatings deposited by dip-coating. The first one with only a layer of titanium dioxide, the second with two layers of titanium dioxide, and the last one with a silicium dioxide layer coated then by an external titanium dioxide layer. All these coatings were made using sol-gel solutions. For comparison, samples were also made with the deposition of crystalline sol-gel powder dispersed in alcohol and with the incorporation of crystalline sol-gel powder of titanium dioxide into the mortar structure, in agreement with the common methods used in this kind of study. The samples were characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, compressive strength, increase and loss of mass, and exposure to climatic conditions. The obtained results infer that the coating technique was effective, however a huge number of cracks is observed on the deposited films. It was not to identify the crystalline phases present in the materials by x-ray diffraction, and the mass loss observed after the heat treatment in the mortar samples slightly damages its compressive strength. Finally, variations related to degradation or reduction of dirtiness on the surface of the samples exposed to external weather conditions were not observed for any sample. However, the amount of  $\text{TiO}_2$  present on the surface, and potentially able to promote the self-cleaning property, was higher in samples coated with the sol-gel technology in comparison with the methods classically used in the construction area.

Keyword: Titanium dioxide, mortar, sol-gel, surface functionalization, self-cleaning

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....</b>	<b>viii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>).....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Propriedades do dióxido de titânio .....</b>	<b>7</b>
3.2.1 Propriedades semicondutoras .....	7
3.2.2 Propriedades fotocatalíticas .....	9
3.2.3 Superhidrofilicidade fotoinduzida (SHF) .....	13
3.2.4 Auto-limpeza.....	14
<b>4 DIÓXIDO DE TITÂNIO EM APLICAÇÕES NA CONSTRUÇÃO CIVIL .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Dióxido de titânio incorporado à matriz de argamassas .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2 Dióxido de titânio em recobrimentos de materiais cimentícios .....</b>	<b>27</b>
<b>5 PROCESSO SOL-GEL.....</b>	<b>37</b>
<b>5.1 Etapas do processo sol-gel.....</b>	<b>38</b>
5.1.1 Reações de hidrólise e policondensação .....	38
5.1.2 Gelação .....	40
5.1.3 Secagem .....	40
5.1.4 Cristalização por calcinação .....	41

<b>5.2</b>	<b>Técnica de recobrimento – <i>Dip-coating</i></b> .....	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>46</b>
<b>6.1</b>	<b>Confecção de argamassa</b> .....	<b>46</b>
6.1.1	Matérias primas .....	46
6.1.2	Moldagem dos corpos de prova .....	47
<b>6.2</b>	<b>Procedimento para síntese sol-gel de TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>50</b>
6.2.1	Reagentes .....	50
6.2.2	Síntese sol-gel TiO <sub>2</sub> .....	50
<b>6.3</b>	<b>Recobrimento e tratamento térmico</b> .....	<b>52</b>
<b>6.4</b>	<b>Caracterização das argamassas e produtos sol-gel</b> .....	<b>54</b>
6.4.1	Difração de Raios X (DRX).....	55
6.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
6.4.3	Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) .....	56
6.4.4	Ensaio de Resistência à Compressão .....	57
6.4.5	Avaliação de incremento e perda de massa durante o processo de recobrimento e tratamento térmico .....	58
6.4.6	Avaliação qualitativa de amostras expostas ao ambiente .....	58
<b>7</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>59</b>
<b>7.1</b>	<b>Incremento e perda de massa durante processo recobrimento e tratamento térmico</b> .....	<b>59</b>
<b>7.2</b>	<b>Difração de Raios X (DRX)</b> .....	<b>62</b>
<b>7.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>64</b>
<b>7.4</b>	<b>Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)</b> .....	<b>73</b>
<b>7.5</b>	<b>Ensaio de compressão</b> .....	<b>76</b>



<b>7.6</b>	<b>Avaliação qualitativa da auto-limpeza de amostras expostas ao ambiente.....</b>	<b>78</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>9</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE 1 – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO CPIIE 40 CRH.....</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE 2 – CARACTERIZAÇÃO DE AREIA NATURAL.....</b>	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE 3 – CARACTERIZAÇÃO DO FÍLER.....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas cristalinas rutilo e anatase .....	6
Figura 2 – Representação esquemática de comparativo dos níveis de energia para materiais condutores, semicondutores e não condutores.....	8
Figura 3 – Mecanismo de fotocatalise.....	10
Figura 4 – Diagrama de níveis de energia de <i>bandgap</i> (pH=0) – Escalas de energia em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio .....	12
Figura 5 – Perfil do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida .	14
Figura 6 – À esquerda: reação de decomposição de poluentes, sendo CO <sub>2</sub> produto da mesma; À direita: superhidrofobicidade do TiO <sub>2</sub> conferindo à superfície propriedade de lavagem dos produtos das reações .....	17
Figura 7 – Esquema para degradação de óxidos de nitrogênio em fachadas com dióxido de titânio .....	19
Figura 8 – Difratoograma de amostras de dióxido de titânio.....	20
Figura 9 – Aparato para avaliação de fotocatalise de NO <sub>x</sub> .....	20
Figura 10 – Influência do tempo de cura na degradação de NO <sub>x</sub> .....	21
Figura 11 – Influência da umidade na degradação de NO <sub>x</sub> .....	21
Figura 12 – Resultados de auto-limpeza obtidos com argamassa (a), (b) e (c) de traço 1:3 com 2, 5 e 8% de TiO <sub>2</sub> incorporado respectivamente .....	22
Figura 13 – Avaliação do desempenho fotocatalítico conforme rugosidade superficial e percentual de dióxido de titânio, onde (a) superfície lisa com 2% de TiO <sub>2</sub> ; (b) superfície rugosa com 2% de TiO <sub>2</sub> ; (c) superfície lisa com 5% de TiO <sub>2</sub> e (d) superfície rugosa com 5% TiO <sub>2</sub> .....	23

Figura 14 – Calor de hidratação (a) argamassa com adição de P25 e (b) PA-Anatase .....	24
Figura 15 – Distribuição e tamanhos de poros para (a) argamassa com adição de P25 e (b) PA-Anatase em amostras com 28 dias de cura .....	26
Figura 16 – Resistência à compressão das argamassas.....	27
Figura 17 – Quantitativos de titânio na superfície das amostras após os estágios 1, 2 e 3 de simulação de intemperismo.....	30
Figura 18 – Degradação de fuligem de diesel em superfície de argamassa recoberta com dióxido de titânio P25 com exposição à luz UV artificial.....	31
Figura 19 – Modelo esquemático da exposição das amostra para avaliação da inativação de bactérias.....	33
Figura 20 – Degradação de NO <sub>x</sub> amostras em estágio 1 .....	34
Figura 21 – Inativação de bactérias nas amostras após simulação estágio 1 .....	34
Figura 22 – Variações na degradação de NO <sub>x</sub> por tipo de amostra e estágio de simulação de intemperismo, após exposição à radiação UV por 60 minutos .....	35
Figura 23 – Representação esquemática das diferentes rotas do processo sol-gel .....	38
Figura 24 – Representação esquemática das reações de (a) hidrólise e (b) condensação, onde M representa o Ti ou outros metais e R um ligante orgânico. ....	39
Figura 25 – Esquema ilustrativo do processo de gelação para sistemas (a) coloidais e (b) poliméricos .....	40
Figura 26 – Formação de aerogel e xerogel .....	41
Figura 27 – Fluxograma do processo sol-gel .....	42

Figura 28 – DSC para amostra de dióxido de titânio.....	43
Figura 29 – Etapas do <i>dip-coating</i> (a) imersão, (b) retirada, (c) deposição e drenagem e (d) drenagem e evaporação.....	44
Figura 30 – Formação das ligações químicas entre substrato e filme .....	45
Figura 31 – Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras cilíndricas de argamassas.....	48
Figura 32 – Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras em cubos de argamassas.....	49
Figura 33 – Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras fracionadas em lâminas .....	49
Figura 34 – Fluxograma de rota sol-gel.....	51
Figura 35 – Difratomogramas padrões para as fases do dióxido de titânio (a) anatase e (b) rutilo .....	55
Figura 36 – Gráfico das perdas de massas das Amostras 1 a 4 com seus desvios padrões após tratamento térmico à 500°C.....	60
Figura 37 – Difratomogramas para amostras Pó $\beta$ 0,5 e Pó $\beta$ 24 .....	62
Figura 38 – Difratomogramas das Amostras 1 a 6.....	63
Figura 39 – Micrografia - Amostra 1 - ES – 150x .....	65
Figura 40 – Micrografia - Amostra 2 – ES – 500x .....	66
Figura 41 – Micrografia - Amostra 2 - ES – 5.000x .....	66
Figura 42 – Mapa químico evidenciando a presença de titânio na Amostra 2.....	67
Figura 43 – Micrografia - Amostra 3 – ES – 500x .....	68
Figura 44 –Micrografia - Amostra 3 – ES – 5.000x .....	69
Figura 45 – Micrografia - Amostra 4 – ES – 500x .....	69

Figura 46 – Micrografia - Amostra 4 - ES – 5.000x .....	70
Figura 47 – Microscopia - Pó B 24 - ES – 500x .....	71
Figura 48 – Micrografia - Amostra 5 - ES – 120x .....	71
Figura 49 – Micrografia - Amostra 6 – ES – 150x .....	72
Figura 50 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 1 .....	73
Figura 51 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 2 .....	73
Figura 52 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 3 .....	74
Figura 53 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 4 .....	74
Figura 54 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 5 .....	75
Figura 55 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 6 .....	75
Figura 56 – Comparativo de exposição Amostra 1 (a) início e (b) fim da exposição .....	78
Figura 57 – Comparativo de exposição Amostra 2 (a) início e (b) fim da exposição .....	79
Figura 58 – Comparativo de exposição Amostra 3 (a) início e (b) fim da exposição .....	79
Figura 59 – Comparativo de exposição Amostra 4 (a) início e (b) fim da exposição .....	79
Figura 60 – Comparativo de exposição Amostra 5 (a) início e (b) fim da exposição .....	80
Figura 61 – Comparativo de exposição Amostra 6 (a) início e (b) fim da exposição .....	80
Figura 62 – Micrografia - Amostra 3 - ES – 120x - Previamente à exposição climática .....	81

Figura 63 – Micrografia - Amostra 3 - ES – 120x - Posterior à exposição climática

..... 81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– <i>Bandgap</i> e absorbância das fases de $\text{TiO}_2$ .....	13
Tabela 2– Principais aplicações da auto-limpeza do dióxido de titânio .....	16
Tabela 3 - Porosidade nas argamassa com adição de $\text{TiO}_2$ .....	25
Tabela 4 - Descrição dos materiais cimentícios utilizados como substratos para os recobrimentos de dióxido de titânio.....	28
Tabela 5 - Descrição de amostras para avaliação de degradação de $\text{NO}_x$ e inativação de bactéria .....	32
Tabela 6 - Constituintes do traço da argamassa de referência.....	46
Tabela 7 – Reagentes rota sol-gel .....	50
Tabela 8 – Quantitativos de reagentes para sintetização sol-gel.....	51
Tabela 9 – Identificação das amostras e tipos de funcionalização .....	53
Tabela 10 – Técnicas de caracterização.....	54
Tabela 11 -Variações de massas nas amostras .....	60
Tabela 12 – Resultados dos ensaios de compressão.....	77

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	8
Equação 2.....	11
Equação 3.....	11
Equação 4.....	11
Equação 5.....	11
Equação 6.....	11
Equação 7.....	12
Equação 8.....	12



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

a/c – Fator água/cimento

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

CO<sub>2</sub> – Gás carbônico

CP II – Cimento Portland tipo II

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

e<sup>-</sup> – Elétron

e<sup>-</sup><sub>BC</sub> – Elétron da Banda de Condução

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva

ES – Elétron secundário

eV – Elétron Volt

FeTiO<sub>3</sub> – Ilmenita

h – Constante de Plank

H<sup>+</sup> – Íon de hidrogênio

h<sup>+</sup> – Vazio eletrônico ou lacuna eletrônica

h<sup>+</sup><sub>BV</sub> – Vazio na Banda de Valência

H<sub>2</sub>O – Água

hν – Energia fornecida pelo fóton

M – Metais

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MPa – Mega Pascal

NBR – Norma Brasileira Registrada

nm – Nanometro  
NO<sub>x</sub> – Óxidos de nitrogênio  
O – Oxigênio atômico  
O<sub>2</sub><sup>-</sup> – Íon de oxigênio  
O<sub>2</sub> – Oxigênio molecular  
°C – Graus Célsius  
OH• – Radical hidroxila  
Q – Calor  
R – Ligante orgânico  
rpm – Rotações por minuto  
SHF – Superhidrofilia fotoinduzida  
TGA – Análise termogravimétrica  
Ti – Titânio atômico  
TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio (Titânia)  
TIPT – Tetraisopropóxido de titânio  
UV – Radiação Ultra Violeta  
UV - A – Radiação Ultra Violeta A  
UV - B – Radiação Ultra Violeta B  
UV - C – Radiação Ultra Violeta C  
 $v$  – Velocidade da luz em um determinado meio  
W – Watts  
WO<sub>3</sub> – Trióxido de tungstênio  
ZnS – Sulfeto de zinco  
 $\Delta$  – Variação de Calor  
 $\Theta$  – Ângulo

## 1 INTRODUÇÃO

Os gastos de um país com sua infraestrutura são perceptivelmente elevados, seja para sua construção ou manutenção. Assim, nos últimos anos, várias pesquisas foram realizadas à fim de desenvolver materiais inteligentes, capazes de interagir com o ambiente, aumentando dessa forma a durabilidade das estruturas (LUI *et al.*, 1994; WONG *et al.*, 2005).

Nesses aspectos, Lothenbach *et al.* (2011) afirmam que o uso de adições minerais ao cimento, ou ao concreto, possibilitam a obtenção de novas propriedades ou a otimização de propriedades já existentes.

Recentes pesquisas descobriram no dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) uma larga área de aplicação. Em polímeros, tintas e pigmentos, células fotovoltaicas para produção de energia elétrica, são alguns dos exemplos de seu uso. Tal variedade de aplicação se deve ao fácil manuseio do material, custo relativamente baixo, não toxicidade e resistência fotoquímica, entre outras propriedades (FELTRIN *et al.*, 2013; POOKMANEE e PHANICHPHANT, 2009).

Segundo Paramés e Brito (2010), a radiação UV, seja ela, UV-A, UV-B ou UV-C, sobre as partículas de dióxido de titânio é capaz de provocar alterações em suas propriedades, garantindo ao  $\text{TiO}_2$  propriedades de fotocatalise e superhidrofilicidade. Combinadas, essas propriedades são capazes de interagir com ambiente externo, consumindo poluentes, bem como garantindo auto-limpeza da estrutura ao qual estiver depositado.

Para Pereira *et al.* (2010), a aplicação de dióxido de titânio nas fachadas das edificações, com incorporação desse às argamassas, é capaz de produzir às superfícies propriedades de auto-limpeza. Segundo os referidos autores, a incidência de radiação solar somada às constantes chuvas seriam capazes de reduzir a sujidade das superfícies.

Um dos processos mais estudados para funcionalização de superfícies via recobrimento com filmes finos é a tecnologia sol-gel. Essa rota pode ser descrita

de maneira sucinta como sendo um processo de obtenção de materiais sólidos, nanoestruturados de origem inorgânica ou híbrida (orgânico-inorgânico), resultante das reações de hidrólise e condensação de um precursor com a formação de partículas de tamanho coloidal e posterior formação da rede tridimensional (ATTIA *et al.*, 2002, BRANDÃO, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990).

Resende (2014) afirma que o processo sol-gel apresenta vantagens sobre outras rotas químicas uma vez que necessita de baixas temperaturas para síntese, maior pureza dos reagentes, maior homogeneidade dos mesmos durante reação, baixo custo e fácil controle das propriedades estruturais, texturais e morfológicas.

Nesse contexto, a presente pesquisa tem por finalidade a produção de recobrimento com filmes finos de dióxidos de titânio em argamassas para aplicação em fachadas de edificações. O intuito da realização de filmes finos sobre as superfícies das argamassas refere-se a uma possível otimização das propriedades do dióxido de titânio tendo em vista aumento da concentração desse superficialmente facilitando seu contato com radiação solar e umidade, e uma melhor adesão mecânica por tal processo.

O presente estudo está organizado em 8 capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução e contextualização do tema da pesquisa. Já o Capítulo 2 apresenta os fatos motivadores para realização da mesma. Nos capítulos 3 e 4 estão apresentadas as revisões bibliográficas referentes ao dióxido de titânio bem como sua aplicação na construção civil, tendo em vista as últimas pesquisas realizadas em relação ao tema. No Capítulo 5 é apresentado uma breve descrição da rota sol-gel e o método de recobrimento *dip-coating*. Os materiais, a metodologia da confecção das amostras, o método de recobrimento utilizado e os ensaios utilizados na caracterização das amostras estão apresentados no Capítulo 6. Já no Capítulo 7 são abordados os resultados obtidos e as discussões referentes aos mesmos. São apresentadas no Capítulo 8 as conclusões obtidas através da realização da pesquisa, bem como, são apresentados no Capítulo 9 as sugestões de trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas as referências

bibliográficas utilizadas na pesquisa.

## 2 OBJETIVOS

Estudar argamassas com recobrimento de dióxido de titânio, produzido por meio da rota sol-gel, que após etapa de cristalização apresente propriedades de fotocatalise e superhidrofilicidade fotoinduzida capaz de promover propriedades de auto-limpeza à argamassa ao qual depositado.

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Produzir por meio de rota sol-gel, sol polimérico ou coloidal, utilizando como precursor o tetraisopropóxido de titânio, a fim de realizar recobrimento superficial em argamassas;
- Realizar recobrimento de superfícies de argamassa com a utilização das técnica de *dip-coating*;
- Avaliar e caracterizar os produtos sol-gel gerados, sejam eles em forma de pó ou de filme de dióxido de titânio depositado;
- Avaliar as propriedades mecânicas e microestruturais de argamassas com deposição de titânia;
- Avaliar qualitativamente as argamassas com deposição de titânia quando expostas às intempéries climáticas;
- Avaliar a influência mecânica das argamassas após deposições realizadas bem como do tratamento térmico empregado para cristalização do dióxido de titânio;
- Comparar a eficiência da deposição superficial de titânia em relação à inserção dessa à matriz de argamassas.

### 3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)

De origem grega o nome titânio veio da palavra *titanes*, que na mitologia grega era um dos filhos de Urano e Gaia (Céu e Terra, respectivamente). O dióxido de titânio foi descoberto no ano de 1791 por Willian Gregor ao realizar experiências de tratamento do mineral ilmenita, através do emprego de ácido sulfúrico e clorídrico, ambos concentrados. Do ponto de vista da metalurgia, o titânio é um metal pouco reativo à temperatura ambiente, porém quando aquecido forma compostos estáveis, duros e refratários (SANTOS, 2010).

Presente exclusivamente em minerais provenientes de sedimentação e intemperismo, sobre as rochas ígneas portadoras de minerais de titânio, é considerado o nono elemento mais abundante na crosta terrestre. Todavia, sua forma metálica não é encontrada na natureza, sendo o titânio encontrado majoritariamente sobre a forma de ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), leucóxênio (Fe<sup>2+</sup>TiO<sub>3</sub>) e rutilo (TiO<sub>2</sub>), sendo esses explorados industrial e comercialmente (SANTOS, 2010).

Dentre seus diversos compostos, um especificamente merece destaque devido a sua elevada produção e consumo: o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), também conhecido como titânia. Durante o ano de 2007 foram produzidos mundialmente cerca de 5,7 milhões de toneladas de dióxido de titânio (RESENDE, 2014).

O dióxido de titânio, devido às suas características de opacidade, alvura, resistência ao ataque químico, poder de cobertura e ausência de toxidez, é amplamente utilizado na fabricação de pigmento empregado nas indústrias de tinta, papel, plástico, borracha, fibras, vernizes, entre outros (BALTAR *et al.*, 2008).

#### 3.1 Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>

Existem três tipos de estruturas cristalinas para o dióxido de titânio: o rutilo, a

anatase e a brookita. As duas primeiras estruturas apresentam-se, à temperatura ambiente, em formas tetragonais, enquanto a brookita se apresenta na forma ortorrômbica (FELTRIN, 2013).

No caso da anatase as malhas cristalográficas estão ligadas através dos vértices das unidades de octaedros, enquanto na forma rutilo elas estão associadas pelas arestas. Dessa forma, a fase rutilo é mais compacta que a fase anatase – 3,79g/cm<sup>3</sup> para anatase e 4,13g/cm<sup>3</sup> para o rutilo (RESENDE, 2014). As estruturas cristalinas rutilo e anatase podem ser visualizadas na Figura 1.

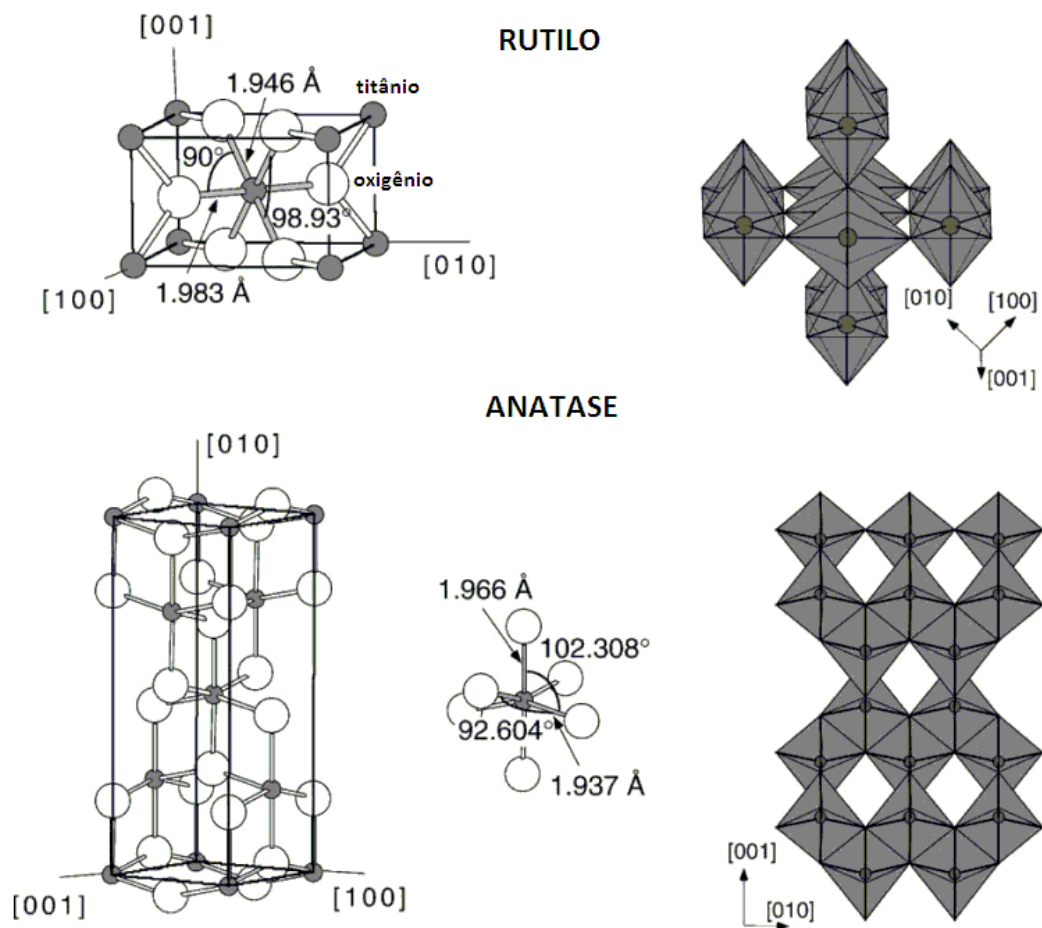


Figura 1 - Estruturas cristalinas rutilo e anatase

Fonte: Resende (2014)



O rutilo é a fase estável, sendo a anatase e a brookita fases metaestáveis (FELTRIN, 2013). De acordo com Almeida (2010) a fase rutilo é formada em altas temperaturas ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ), enquanto a anatase é formada em temperaturas inferiores ( $<600^{\circ}\text{C}$ ). A transformação da anatase para rutilo é uma transição irreversível de uma fase termodinamicamente metaestável para uma fase estável. A transformação de anatase para rutilo ocorre via mecanismo envolvendo dois estágios: nucleação e crescimento. A nucleação ocorre nos contornos dos grãos, uma vez que essa área é química e fisicamente mais ativa.

Do ponto de vista de sintetização a fase anatase apresenta-se como mais viável devido à sua baixa temperatura de cristalização e por possuir propriedades que garantem melhor desempenho para os quais essa pesquisa tem finalidade: área superficial elevada, alta densidade de sítios ativos de adsorção, recombinação eletrônica mais lenta e maior mobilidade dos elétrons (ALMEIDA, 2011, FELTRIN, 2013).

## **3.2 Propriedades do dióxido de titânio**

### *3.2.1 Propriedades semicondutoras*

Sabendo-se que o dióxido de titânio é um material semi-condutor, e que algumas das propriedades desses tipos de materiais estão relacionadas à sua estrutura eletrônica, uma breve abordagem sobre tal estrutura deve ser realizada para entendimento da propriedade de fotocatalise.

A estrutura eletrônica, ou seja, a organização dos elétrons nos átomos, dos semicondutores é caracterizada pelo preenchimento de uma banda de valência (BV) e por uma banda de condução (BC) vazia. A energia entre as camadas citadas é conhecida como *bandgap* (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A excitação fotoinduzida, realizada por irradiação UV, nas camadas citadas, acontece quando um fóton com energia igual ou maior à energia de *bandgap* do

semicondutor é capaz de promover à banda de condução um elétron anteriormente posicionado na banda de valência, criando assim um vazio na BV. A Figura 2 apresenta esquematicamente o processo apresentado bem como um comparativo entre os materiais condutores, semi-condutores e não condutores.

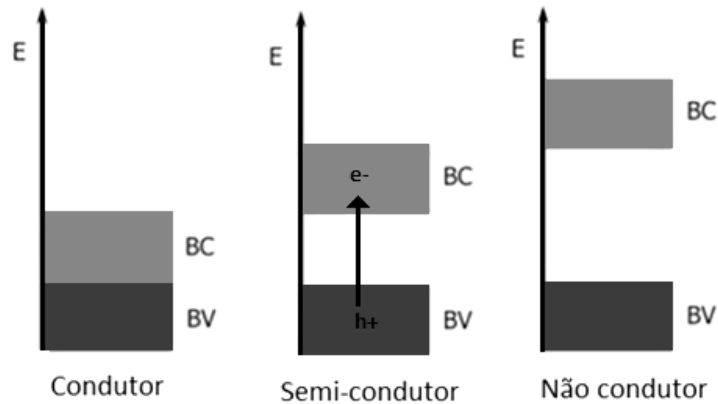


Figura 2 - Representação esquemática de comparativo dos níveis de energia para materiais condutores, semicondutores e não condutores

Fonte: Casagrande (2012)

Assim, pode-se considerar a Equação 1 descrevendo para o  $\text{TiO}_2$  o processo apresentado na Figura 2 para semi-condutores:



Onde,  $h\nu$  é a energia fornecida pelo fóton,  $e^-_{bc}$  o elétron promovido à banda de valência, e  $h^+_{bv}$  o vazio deixado na banda de condução (HOFFMANN *et al.*, 1995). Dessa forma, quando os elétrons são promovidos à banda de condução sítios capazes de catalisar reações de oxidação e redução são formados.

### 3.2.2 *Propriedades fotocatalíticas*

De acordo com Shan *et al.* (2010), uma substância fotocatalisadora é aquela que depois de ser irradiada pela luz, pode induzir a uma reação química de tal forma que a substância em si não será consumida. Fujishima *et al.* (2008) enfatizam que nessa simples definição, comumente utilizada, deve-se lembrar que tal processo acontece à partir de duas reações: a primeira envolvendo a oxidação, pelos vazios eletrônicos fotogerados; e a segunda por redução, onde elétrons são liberados pela foto-reação. É fundamental que tais processos aconteçam em completo para que o catalisador não seja consumido ou sofra quaisquer tipos de mudanças permanentes.

O dióxido de titânio se destaca dentre os fotocatalisadores de poluentes orgânicos por ser menos tóxico quando comparado à outros materiais com a mesma finalidade, como por exemplo o sulfeto de zinco (ZnS) e o trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>). Tal fato se deve à sua boa estabilidade química e térmica, além de custo relativamente baixo (SHAN *et al.*, 2010).

A fotocatalise pode ocorrer por dois tipos: de forma homogênea ou heterogêna. Tais processos se diferenciam pelo fato de que no primeiro a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se na mesma fase, geralmente em solução. Na segunda, a solução aquosa e o fotocatalisador encontram-se em fases distintas, sendo geralmente sistemas líquido-sólido (suspensão de partículas ou fotocatalisador fixado em um suporte, por exemplo). Geralmente para a fotocatalise heterogêna o catalisador é depositado ou fixado sobre uma superfície e exposto ao ambiente em que se pretende tratar, de origem líquida ou gasosa (SCARPATO, 2013).

Em soma ao exposto anteriormente, Paulino (2011) e Chen e Poon (2009) enfatizam que o dióxido de titânio é o material mais comumente utilizado na fotocatalise heterogêna por reunir as seguintes características: não tóxico, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, alta atividade

catalítica.

O mecanismo da fotocatalise tem início quando um fóton incide com energia suficiente sobre a rede de  $\text{TiO}_2$  e forma um par elétron-vazio, conforme exposto anteriormente na Equação 1.

A absorção do fóton provoca a excitação de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência e elétrons livres na banda de condução. Tal processo pode ser observado na Figura 3 (SCARPATO, 2013).

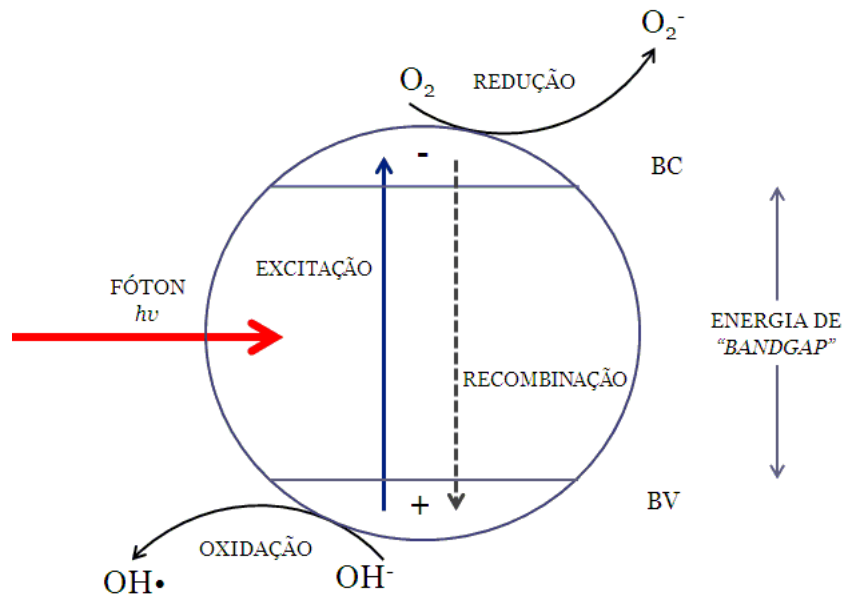


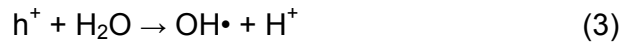
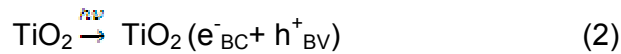
Figura 3 - Mecanismo de fotocatalise

Fonte: Scarpato (2013)

As lacunas formadas apresentam potenciais positivos, próximas a +2,0 e +3,5 eV, dependentes do semicondutor e do pH do meio. Esse potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ) a partir de moléculas de água adsorvida (Equações 2, 3 e 4).

Estes buracos fotogerados e os radicais hidroxila podem, como consequência, oxidar contaminantes orgânicos nas proximidades da superfície do semicondutor

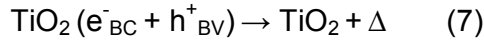
(Equações 3, 4 e 5) (FELTRIN, *et al.*, 2013; RESENDE, 2014; SCARPATO, 2013).



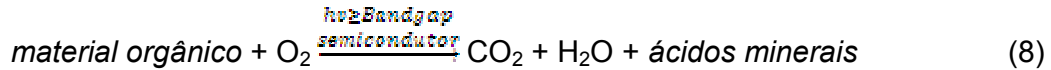
De forma análoga, os elétrons na BC geralmente participam do processo de redução, normalmente reduzindo oxigênio molecular do ar, produzindo, assim, radicais aniônicos (Equações 6 e 7) (FELTRIN, *et al.*, 2013; RESENDE, 2014; SCARPATO, 2013).



A atividade fotocatalítica do material depende diretamente da sua área superficial específica, da microestrutura e do poder de excitação eletrônica do semicondutor. A estrutura eletrônica do semicondutor deverá otimizar a separação das cargas de forma a inibir, o máximo possível, a recombinação dos pares elétron-lacuna. Uma vez que ocorra a recombinação dos pares elétron-lacuna, a eficiência do processo depende também da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação, o qual resulta na liberação de calor,  $\Delta$  (Equação 8) (FELTRIN, *et al.*, 2013; RESENDE, 2014; SCARPATO, 2013).



A quebra dos compostos orgânicos pode ser apresentada de forma geral conforme a Equação 9 (SCARPATO, 2013).



De acordo com Ferreira (2005) e Paulino (2011), a energia necessária para ativar a propriedade de fotocatalise do  $\text{TiO}_2(\text{anatase})$  é cerca de 3,2 eV. As energias de ativação podem ser observadas na Figura 4.

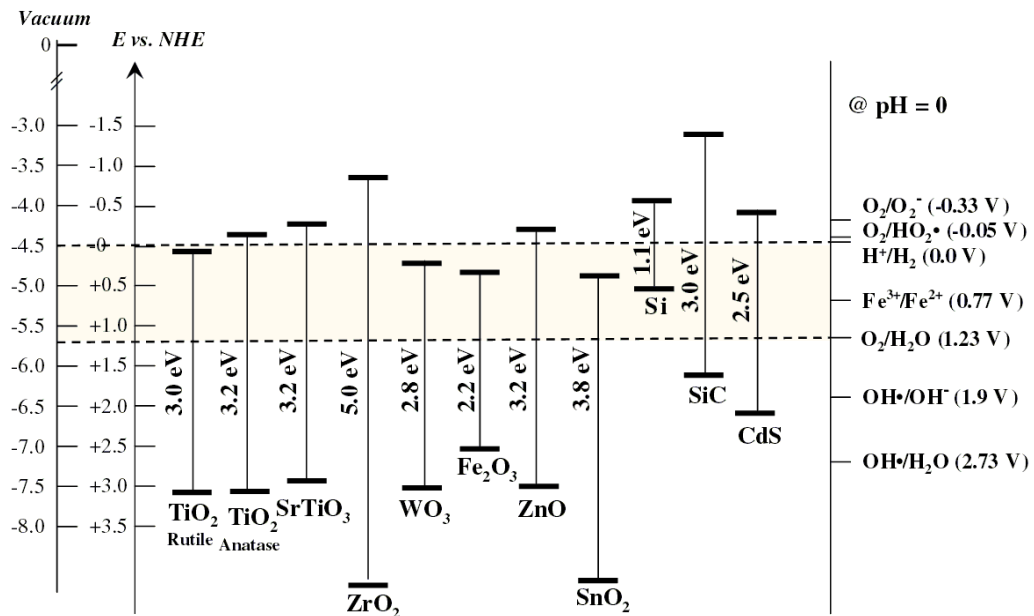


Figura 4 - Diagrama de níveis de energia de *bandgap* (pH=0) – Escalas de energia em relação ao vácuo e ao eletrodo normal de hidrogênio

Fonte: Paulino (2011)

De acordo com Scarpato (2013), a propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  só é ativada quando esse é exposto à radiação UV com comprimentos de onda de 388 nm para a Anatase e 413 nm para a fase Rutilo (Tabela 1).

Tabela 1– *Bandgap* e absorbância das fases de TiO<sub>2</sub>

Fase TiO <sub>2</sub>	Bandgap (eV)	Absorbância (nm)	Sistema Cristalino
Anatase	3,20	388	Tetragonal
Rutilo	3,02	413	Tetragonal

Fonte: Scarpato (2013) – Adaptado

O potencial fotocatalítico da fase rutilo é inferior ao potencial apresentado pela fase anatase devido a energia de *bandgap* da forma rutilo ser menor que a da anatase. Assim, para a fase rutilo a recombinação elétron-buraco ocorre com maior frequência e probabilidade, reduzindo seu potencial fotocatalítico (RESENDE, 2014).

### 3.2.3 Superhidrofilicidade fotoinduzida (SHF)

A superfície recoberta com TiO<sub>2</sub> na presença de luz torna-se hidrofílica, ou seja, apresenta grande afinidade com a água. Dessa forma, a água espalha-se igualmente por toda a superfície formando uma película contínua, ao invés de formar as usuais gotículas. Essa propriedade também pode ser chamada de molhabilidade (PASCOALI, 2007).

Compostos hidrofílicos apresentam alta energia de superfície e capacidade de criar interações de *Van der Waals* com a água. O TiO<sub>2</sub> adquire superhidrofilicidade foto induzida (SHF) quando exposto à luz UV, permitindo um espalhamento por completo da água com angulação de contato próximo a zero (RESENDE, 2014).

O contato entre a gota de um líquido e a superfície de um material forma um ângulo ( $\Theta$ ). A superfície ficará mais molhada quanto mais próximo de 0° for esse ângulo, pois nessa angulação a superfície possui energia de superfície maior do que a superfície menos molhada. De forma contrária, quando a angulação é de

180° tem-se a ausência do molhamento. No intervalo entre 0° e 180° ocorre o molhamento parcial da superfície. O molhamento ocorre quando a interação entre as moléculas do líquido possuem maior interação com a superfície do sólido do que com suas próprias moléculas, tal fato está esquematicamente exposto na Figura 5. Sabe-se, entretanto, que a presença de contaminantes superficiais altera fortemente o molhamento superficial, favorecendo tal fenômeno (PASCOALI, 2007; RESENDE, 2014).

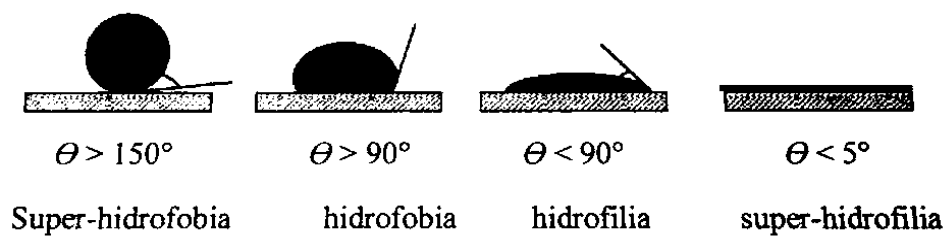


Figura 5 - Perfil do ângulo de contato entre um líquido e uma superfície sólida  
 Fonte: Resende (2014)

As superfícies de  $\text{TiO}_2$ , quando levemente irradiadas com UV, podem modificar o ângulo de contato com a água em tempo inferior a 30 minutos, reduzindo o ângulo para zero grau. Na ausência de luz o processo então é revertido, o  $\text{TiO}_2$  retorna a condição de menor hidrofilicidade. O tempo necessário para o completo retorno da superfície inicial é maior, sendo geralmente da ordem de algumas horas. Filmes de titânia podem levar 10 horas sem irradiação para um aumento considerável do ângulo de contato (PASCOALI, 2007).

### 3.2.4 Auto-limpeza

É perceptível o aumento da poluição nas grandes cidades. Plantas industriais, automóveis, entre outros são algumas das grandes causas desse aumento. Tal processo tem causado às edificações sérios prejuízos quanto à durabilidade e estética, acelerando processos de degradações superficiais. O acúmulo de sujeira na superfície das edificações além de gerarem os problemas citados



pode provocar uma concentração de microorganismos prejudiciais à saúde humana (DIAMANTI *et al.*, 2013).

Em virtude do exposto anteriormente, tratamentos das superfícies podem efetivamente melhorar a conservação, proteção e manutenção das edificações, uma vez que a ação de muitos agentes de degradação começa a partir das camadas exteriores dessas superfícies (QUAGLIARINI *et al.*, 2012). Assim, a aplicação de uma fina camada de dióxido de titânio poderia garantir às superfícies das estruturas de concreto uma maior durabilidade devido às suas propriedades fotocatalítica e de superhidrofilicidade, mediante contato com a radiação Ultra Violeta (UV) do sol.

A ação sinérgica das propriedades citadas é capaz de fornecer às superfícies recobertas com dióxido de titânio o efeito de auto-limpeza (RESENDE, 2014). Dessa forma, pesquisas recentes tem focado no uso desse material em fachadas de edificações, seja por pura deposição ou por incorporação desse material à argamassas de reboco externo (DIAMANTI *et al.*, 2013).

De acordo com Paramés e Brito (2010), cimentos, argamassa e concretos, que possuam em sua composição partículas de  $TiO_2$  podem obter de forma vantajosa e eficiente as propriedades de fotocatalise e superhidrofilia do  $TiO_2$ , garantindo sua auto-limpeza, sem prejudicar suas propriedades mecânicas.

A Tabela 2, proposta por Fujishima e Honda (1972) apresenta algumas das possíveis aplicações da auto-limpeza do dióxido de titânio. Através da Tabela 2 é possível perceber a larga área ou campos de aplicação da superhidrofilia fotoinduzida. Cabe enfatizar que na citada tabela a construção civil aparece como uma das possíveis áreas de aplicação, através do emprego da propriedade em casas, edifícios ou estradas.

Tabela 2– Principais aplicações da auto-limpeza do dióxido de titânio

<b>Propriedade</b>	<b>Categoria</b>	<b>Aplicações</b>
Autolimpante	Estradas	Iluminação de túneis, sinais de trânsito e paredes à prova de som;
	Casas	Azulejo nas paredes de cozinha e banheiros, azulejos exteriores, telhados e janelas;
	Edifícios	Painéis de alumínio, telhas, tijolo de construção, vidros;
	Agricultura	Estufas de vidro;
	Equipamentos elétricos e eletrônicos	Monitores de computador e cobertura de vidro para células solares;
	Veículos	Revestimentos de superfícies exteriores de janelas e faróis;
	Necessidades diárias e produtos de consumo	Talheres, utensílios de cozinha e <i>spray</i> de tintas anti-incrustantes;
Tintas	Tintas de uso geral e revestimentos.	

Fonte: Fujishima e Honda (1972) – Adaptado

#### 4 DIÓXIDO DE TITÂNIO EM APLICAÇÕES NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Recentes pesquisas, como Casagrande (2012), Ramirez *et al.* (2010) e Smits *et al.* (2013), tem dedicado atenção à aplicação do dióxido titânio na construção civil. Avaliando-se as propriedades obtidas, bem como o impacto ambiental positivo capaz de gerar ao ambiente, devido ao seu consumo de poluentes, estudar o emprego da titânia nas fachadas das edificações se torna um tanto quanto atrativo. As grandes áreas superficiais das edificações também chamam a atenção, uma vez observado o aumento da verticalização dos grandes centros urbanos.

A eficiência das aplicações do dióxido de titânio em fachadas se deve prioritariamente à constante exposição dessas à luz solar durante o dia. A exposição à luz solar fornece radiação UV suficiente para redução do ângulo de contato da água com a camada de titânia, garantindo sua hidrofilicidade fotoinduzida, e ativação da fotocatalise. No aspecto de auto-limpeza a água da chuva se torna uma excelente aliada para garantir a eficiência da auto-limpeza. Um esquema do funcionamento da auto-limpeza das superfícies com  $TiO_2$  é apresentado na Figura 6 (PARAMÉS e BRITO, 2010).

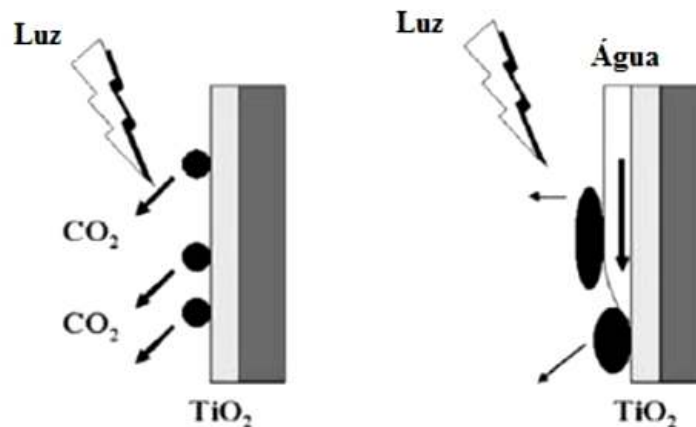


Figura 6 - À esquerda: reação de decomposição de poluentes, sendo  $CO_2$  produto da mesma; À direita: superhidrofilicidade do  $TiO_2$  conferindo à superfície propriedade de lavagem dos produtos das reações

Fonte: Paramés e Brito (2010)

Nesse contexto duas abordagens de pesquisas merecem destaque no que se refere ao emprego do dióxido na construção civil: a primeira abordagem refere-se ao emprego do dióxido de titânio inserido à matriz dos materiais cimentícios utilizados na construção; e uma segunda refere-se ao recobrimento de dióxido de titânio sobre os materiais cimentícios, na forma de revestimento.

Dessa forma uma breve comparação nas abordagens citadas será realizada a seguir tendo em vista recentes pesquisas estudadas. Também enfatiza-se que a presente pesquisa propõe uma avaliação comparativa entre argamassas com dióxido de titânio inseridos em sua matriz e sob a forma de revestimento.

#### **4.1 Dióxido de titânio incorporado à matriz de argamassas**

Vários pesquisadores já dedicaram-se ao estudo das aplicações de dióxido de titânio às fachadas de edificações. Para Casagrande (2012) a aplicação de dióxido de titânio em fachadas é extremamente benéfica quando aplicada para degradações dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ). A Figura 7 apresenta esquematicamente a ação do dióxido de titânio empregado em fachadas e sua ação na degradação dos óxidos de nitrogênio.

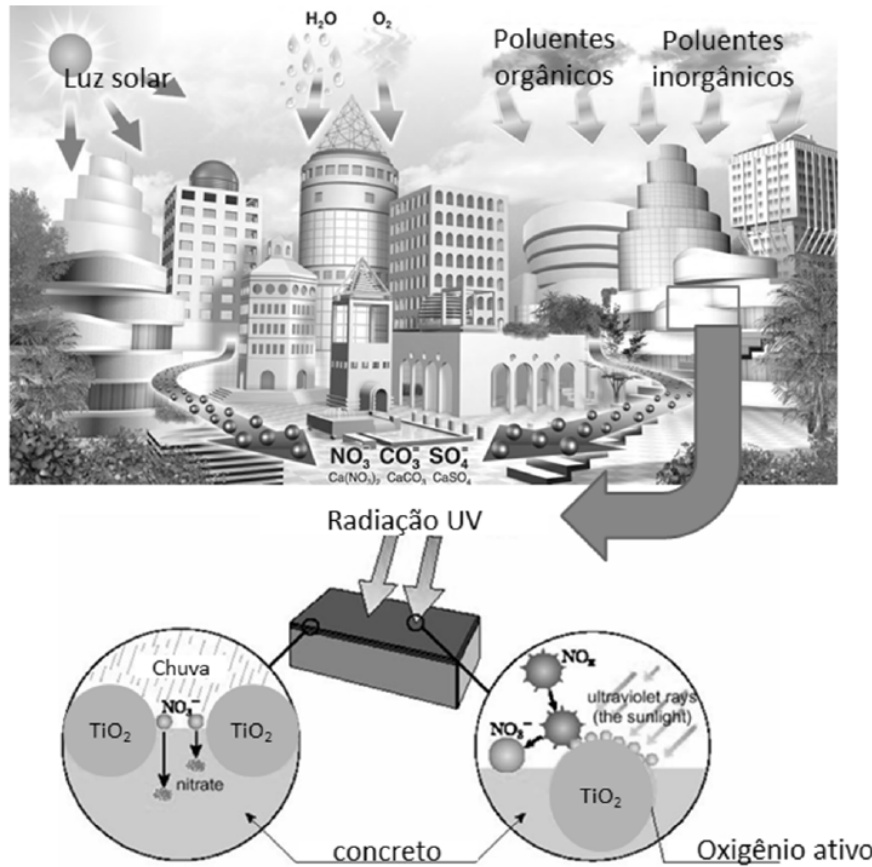


Figura 7 - Esquema para degradação de óxidos de nitrogênio em fachadas com dióxido de titânio

Fonte: Casagrande (2012)

Para a pesquisa de Casagrande *et al.* (2012) foram utilizadas argamassa produzidas com areia média indicada pela NBR 7211:2009, em traço de 1:2:6:1,892 (cimento : cal : areia : água) e titânia comercial tipo P25 nas proporções de 3, 5, 7 e 10% em relação à massa de cimento, incorporadas à matriz da argamassa. O objetivo do trabalho consistiu em avaliar a eficiência fotocatalítica do dióxido de titânio utilizado em termos da degradação de  $\text{NO}_x$ .

Primeiramente os pesquisadores avaliaram as fases do dióxido de titânio. Assim, as amostras de titânia utilizadas foram avaliadas via difração de raios x e o difratograma obtido pode ser visualizado na Figura 8, onde A indica fase anatase e R fase rutilo.

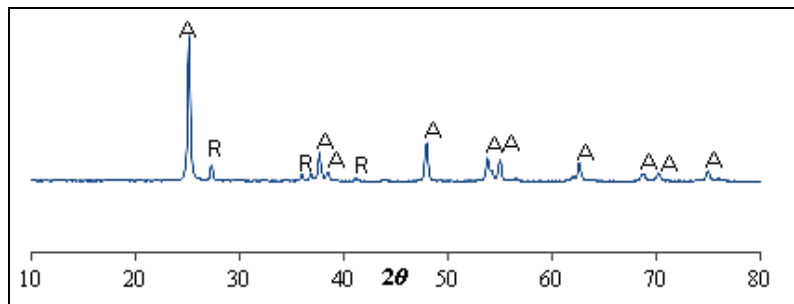


Figura 8 - Difratoograma de amostras de dióxido de titânio

Fonte: Casagrande *et al.* (2012)

Para as análises da degradação de  $\text{NO}_x$  foi utilizado um aparato confeccionado pelo Laboratório Rodovias Verdes da UFSC, apresentado na Figura 9.

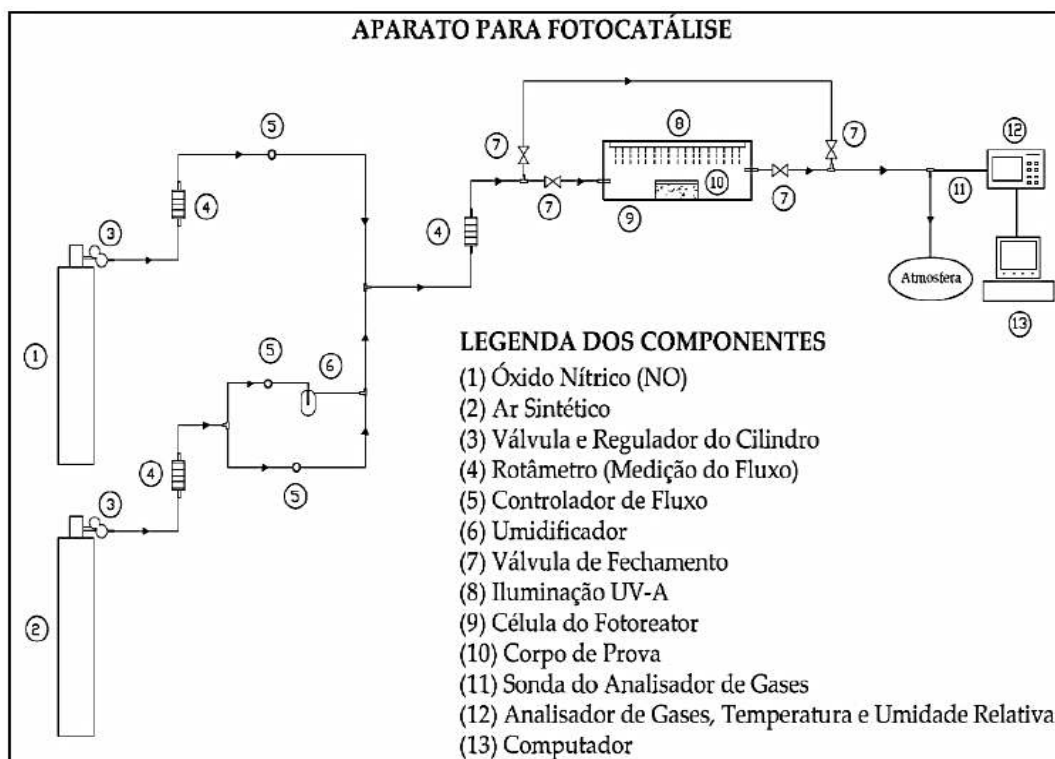


Figura 9 - Aparato para avaliação de fotocatalise de  $\text{NO}_x$

Fonte: Casagrande *et al.* (2012)

Os resultados obtidos pelos pesquisadores não mostram variações em termos de

eficiência fotocatalítica para os percentuais avaliados, mas constataram que o aumento da porosidade nas argamassas é extremamente benéfico para obtenção de argamassas fotocatalíticas. Os pesquisadores também observaram que o aumento da idade de cura das peças influencia positivamente nas funções fotocatalíticas das argamassas, conforme pode ser visualizado na Figura 10.

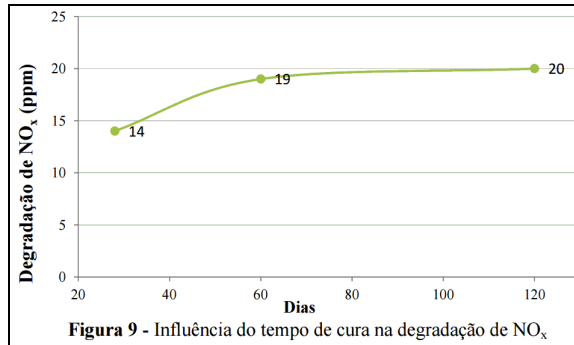


Figura 10 - Influência do tempo de cura na degradação de NO<sub>x</sub>

Fonte: Casagrande *et al.* (2012)

Os pesquisadores também avaliaram a influência da umidade superficial na eficiência da fotocatalise. Foi observado que o aumento da umidade diminui os efeitos fotocatalíticos, uma vez que começa a existir competição de moléculas de NO<sub>x</sub> e moléculas de água para as lacunas geradas no dióxido de titânio da superfície da amostra. A influência negativa do aumento da umidade pode ser visualizada na Figura 11.

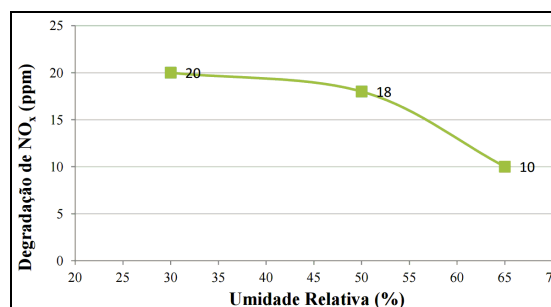


Figura 11 - Influência da umidade na degradação de NO<sub>x</sub>

Fonte: Casagrande *et al.* (2012)

Pereira *et al.* (2010) avaliaram a influência da incorporação de dióxido de titânio nas matrizes de argamassas, em traços de 1:3 e 1:4 (cimento : areia), para produção de argamassas com propriedades de auto-limpeza focadas no combate às pichações.

Foram realizadas avaliações com variações percentuais de titânia em 2, 5 e 8% sobre massa de cimento. As avaliações foram realizadas durante 16 semanas sob iluminação artificial com lâmpadas ultra-violetas de 20W, e 8 semanas em exposição à luz solar. Durante o período em câmara, a cada 3 dias era aspergida pequena quantidade de água a fim de imitar as condições de período chuvoso. As pichações foram reproduzidas com uso de tinta sintética azul.

As constatações dos autores inferem que quanto menor a quantidade de dióxido de titânio nas argamassas melhor seu desempenho fotocatalítico, sendo isso comprovado devido à melhor eficiência das argamassas contendo 2% de titânia em sua constituição.

Segundo os pesquisadores, isso se deve principalmente ao fato das argamassas com elevadas percentagens de  $TiO_2$  apresentarem microestrutura mais densa, sendo assim, menos permeáveis, dificultando o contato das partículas de titânia com a radiação UV e com a água. A Figura 12 apresenta os resultados obtidos com as variações de percentuais de dióxido de titânio incorporados à argamassa

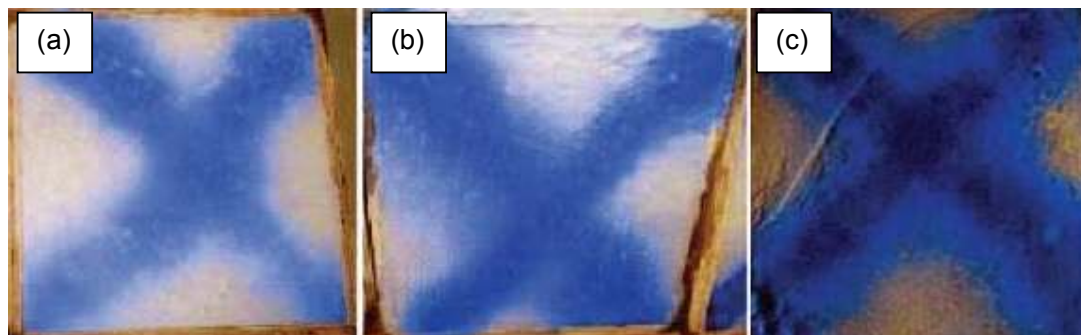


Figura 12– Resultados de auto-limpeza obtidos com argamassa (a), (b) e (c) de traço 1:3 com 2, 5 e 8% de  $TiO_2$  incorporado respectivamente

Fonte: Pereira *et al.* (2010)



Segundo os autores, quanto maior a porosidade superficial e capacidade de retenção de água melhor o desempenho de auto-limpeza, indo de encontro ao abordado na pesquisa de Casagrande *et al.* (2012), onde tais autores abordam uma relação máxima entre a eficiência da fotocatalise e a umidade da superfície.

A porosidade superficial foi avaliada por Pereira *et al.* (2010) através da exposição de amostras com superfícies lisa e rugosa. Como resultado, a superfície rugosa obteve melhor desempenho em auto-limpeza. Tal fato visível através da avaliação da Figura 13.

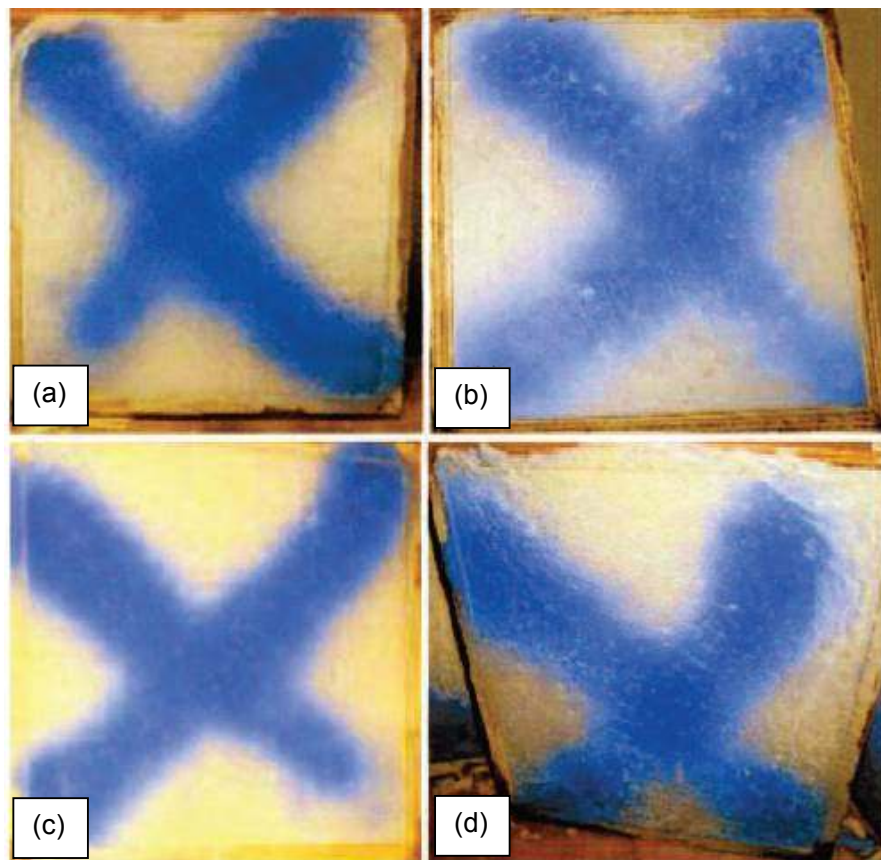


Figura 13 – Avaliação do desempenho fotocatalítico conforme rugosidade superficial e percentual de dióxido de titânio, onde (a) superfície lisa com 2% de  $\text{TiO}_2$ ; (b) superfície rugosa com 2% de  $\text{TiO}_2$ ; (c) superfície lisa com 5% de  $\text{TiO}_2$  e (d) superfície rugosa com 5%  $\text{TiO}_2$

Fonte: Pereira *et al.* (2010)

As inserções de dióxido de titânio na matriz das argamassas devem ser entendidas sob a perspectiva da hidratação dos compostos do cimento. Assim, Chen *et al.* (2012) realizaram pesquisa a fim de avaliar o comportamento da hidratação das partículas de cimento em argamassa contendo adições de titânia comercial P25 e de titânio PA-Anatase. As amostras foram confeccionadas com percentuais de adição de 5 e 10% em relação à massa de cimento.

Sabendo-se que o calor de hidratação é uma medida importante para entendimento da hidratação e propriedades finais dos compostos cimentícios, avaliações foram realizadas pelos pesquisadores para verificar a influência da adição de titânia. Assim, foi constatado, conforme visualizado na Figura 14, que a adição de dióxido de titânio para ambos casos provocaram um aumento no calor de hidratação nas primeiras 20 horas.

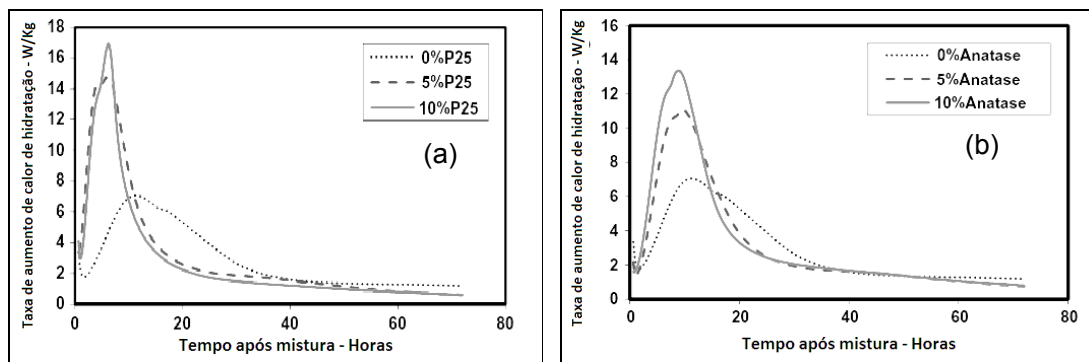


Figura 14 – Calor de hidratação (a) argamassa com adição de P25 e (b) PA-Anatase

Fonte: Chen *et al.* (2012)

Como justificativa, os autores propõem que a presença das finas partículas de dióxido de titânio podem provocar uma nucleação heterogênea para os produtos da hidratação do cimento, bem como, ter os contornos dos grãos densamente preenchidos obtendo um resultado de hidratação acelerado. O maior calor de hidratação para o P25 refere-se prioritamente ao menor tamanho de partícula e larga área superficial que esse possui quando comparado ao PA-Anatase, acelerando e intensificando os processos de nucleação e hidratação.

Para verificar a capacidade de participar ativamente das reações de hidratação, os autores realizaram uma verificação semi-quantitativa dos compostos químicos através de difração de raios x. Assim, avaliaram as amostras contendo P25 com 10% de adição em 3, 7 e 28 dias, e foi verificado que não existiram variações de massa do dióxido de titânio nas 3 idades avaliadas. Dessa forma, os autores eliminaram a hipótese do dióxido de titânio possuir caráter pozolânico.

Avaliações referentes à porosidades das amostras foram realizadas com uso da técnica de porosimetria por injeção de mercúrio, e verificou-se que o aumento da adição de  $TiO_2$  nas amostras reduziu a quantidade de poros, conforme pode ser visualizado na Tabela 3. Contudo observa-se que as variações de 5 para 10% de adição não provocaram tantas influências na redução dos poros. Também observa-se que o avançar das idades de cura provocaram redução na quantidade de poros.

Tabela 3 - Porosidade nas argamassa com adição de  $TiO_2$

Identificação das amostras	Porosidade (% v/v)		
	3 dias	7 dias	28 dias
Referência	22,92	22,31	20,55
5% P25	21,56	19,76	18,15
10% P25	20,56	19,31	17,54
5% Anatase	21,63	19,47	16,16
10% Anatase	20,83	17,19	16,10

Fonte: Chen *et al.* (2012)

Os tamanhos de poros e sua distribuição também foram avaliados e os resultados estão apresentados na Figura 15.

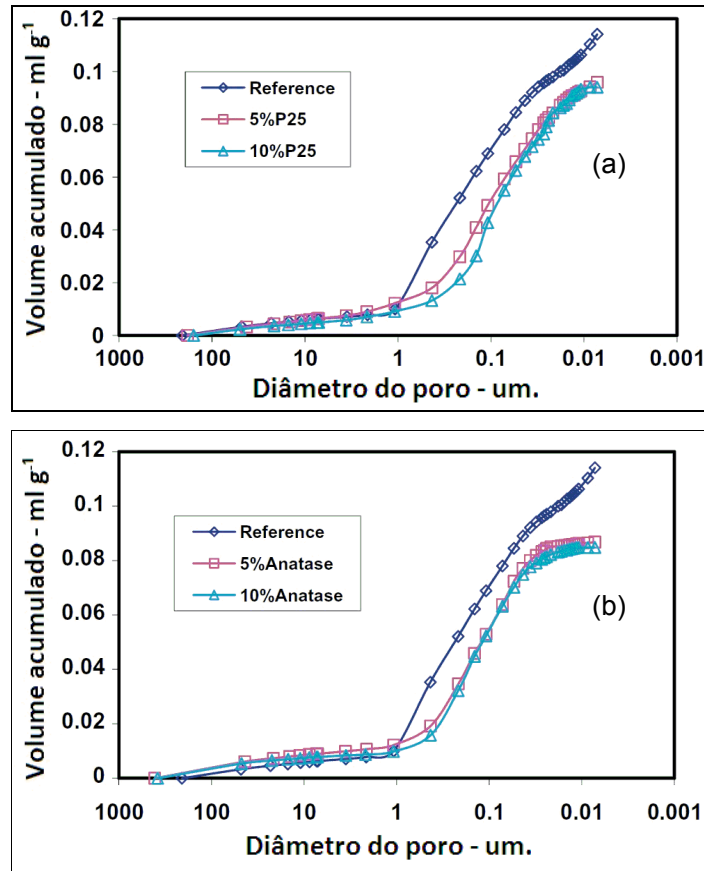


Figura 15 – Distribuição e tamanhos de poros para (a) argamassa com adição de P25 e (b) PA-Anatase em amostras com 28 dias de cura

Figura15 Fonte: Chen *et al.* (2012)

Segundo os autores, a redução da porosidade ocorreu principalmente dentro da gama de poros capilares, sendo esses considerados remanescentes dos espaços preenchidos de água entre os grãos de cimento hidratado. Também como motivo para redução dos poros os autores citam o fato dos compostos hidratados originários da nucleação induzida ainda continuarem reativos durante as idades mais avançadas reduzindo o volume de vazios. A ação filler produzida pelo dióxido de titânio também deve ser entendida como fator para redução dos poros.

Em conjunto com a redução da porosidade observou-se um aumento da resistência mecânica nas argamassas, conforme exposto na Figura 16.

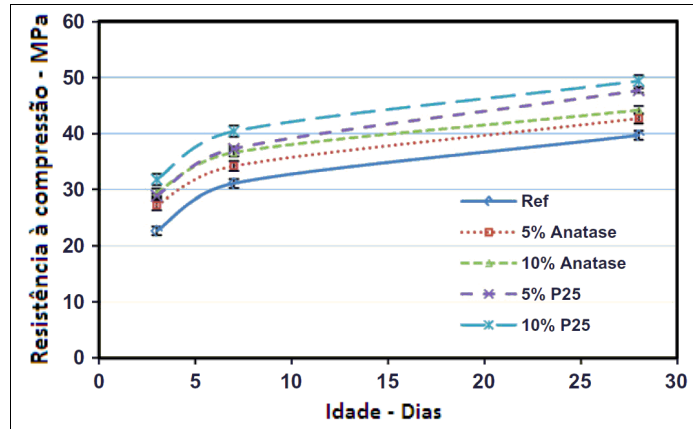


Figura 16 - Resistência à compressão das argamassas  
 Fonte: Chen *et al.* (2012)

#### 4.2 Dióxido de titânio em recobrimentos de materiais cimentícios

Além da inserção de titânia na matriz de materiais cimentícios aplicados à construção civil conforme abordado anteriormente, o uso de dióxido de titânio sob a forma de revestimento vem sendo estudado por pesquisadores a fim de obter melhores resultados das propriedades de fotocatalise e superhidrofilicidade fotoinduzida.

Assim, Ramirez *et al.* (2010) estudaram a eficiência dos recobrimentos via *dip-coating* em solução de  $\text{TiO}_2$  e etanol (molaridade da solução = 0,05 g/mol) e solução sol-gel de dióxido de titânio, produzida através de agitação por 30 minutos de isopropóxido de titânio (24 mL), isopropanol (171 mL) e água (5 mL), em matrizes de materiais cimentícios. Executou-se nos materiais recobertos com a solução de  $\text{TiO}_2$  e etanol etapa de secagem à 125°C pelo tempo de 24 horas. Já para os recobertos com solução sol-gel procedeu-se com secagem à 125°C pelo tempo de 12 horas e com posterior calcinação pelo tempo de 12 horas à temperatura de 450°C.

As amostras e seus respectivos recobrimentos estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos materiais cimentícios utilizados como substratos para os recobrimentos de dióxido de titânio

Material	Grupo	Descrição	Fator a/c
DC	1	Concreto decorativo fabricado com cimento branco, calcário britado e caulim calcinado	0,34
DCT		Concreto de telha fabricado com cimento branco e calcário britado	0,34
GP		Argamassa de gesso e polímero, com dolomita e calcário britados utilizados como agregados	0,72
WT		Argamassa de cimento branco com polímero, com calcário britado e pigmento inorgânico	1,82
AAC	2	Concreto autoclavado de areia, cal e cimento com adição de água e alumínio para produção de gases	Não Informado
CB		Concreto de telha cinza com acabamento vassourado	0,55
CW		Concreto de telha cinza e acabamento realizado por desempenadeira de madeira	0,55
CS		Concreto de telha cinza e acabamento realizado por desempenadeira de aço	0,55

Fonte: Ramirez *et al.* (2010)

O objetivo dos autores consistiu na verificação da resistência dos recobrimentos ao intemperismo e da eficiência dos recobrimentos para degradação de tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>).

Avaliações referentes à porosidade do primeiro grupo foi realizada através da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio. Já para o segundo grupo a avaliação foi realizada conforme ASTM C1220 - *Vacuum Saturation Method*. Também foram realizadas verificações da rugosidade superficial das amostras com uso do equipamento perfilômetro à laser UBM para o primeiro grupo e para o segundo grupo as medições foram realizadas através do ALM (Sistema de Mensuramento Automático à Laser) desenvolvido pela *Magnet Laboratory for Concrete Research*.

As verificações de resistência ao intemperismos foram realizadas através de microscópio eletrônico de varredura onde a espectroscopia por energia dispersiva

foi realizada antes e depois, das exposições ao intemperismo, para mensuração das quantidade de titânio na superfície da amostra. A simulação das condições climáticas foram realizadas em 3 diferentes estágio, variando de 1 a 3, onde 1 refere-se à nenhum intemperismo aplicado, 2 intemperismo moderado de ação de água e vento e 3 intemperismo intenso com ação de água e vento. Tais estágios visavam a simulação das condições climáticas reais aos quais os materiais cimentícios poderiam estar expostos quando aplicados na construção civil. Tal verificação foi realizada somente nas amostras do grupo 1.

As amostras do grupo 2 foram utilizadas para verificação da degradação do tolueno. Tal processo foi avaliado em dispositivo capaz de medir e controlar os percentuais de umidade do ar e concentração de tolueno, bem como simular a exposição à radiação UV.

Os resultados obtidos pelos autores inferem que a porosidade das amostras DC, DCT, CB, CW e CS tiveram valores aproximados. Já as amostras de concreto autoclavado (AAC) e as de argamassas (GP e WP) apresentaram porosidade elevadas. Tal fato é creditado aos aditivos químicos utilizados na confecção de AAC, GP e WP. As superfícies das amostras DC e DCT foram verificadas como as mais rugosas e em contra partida as superfícies de CB, CW e CS foram avaliadas com menor rugosidade, sendo tal fato relacionado prioritariamente aos acabamentos realizados. A ação do intemperismo pode ser visualizada na Figura 17.

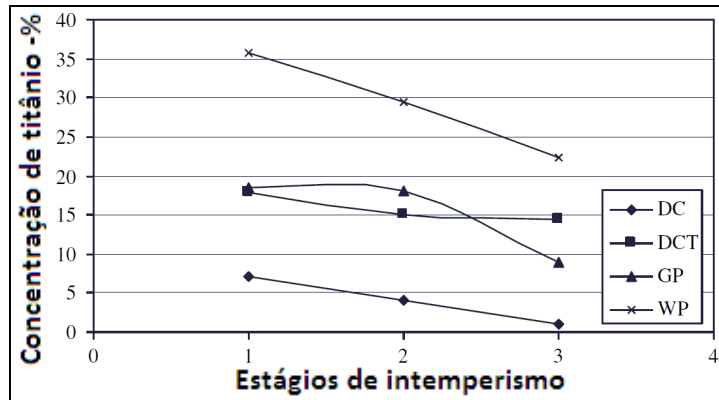


Figura 17 - Quantitativos de titânio na superfície das amostras após os estágios 1, 2 e 3 de simulação de intemperismo

Fonte: Ramirez *et al.* (2010)

Observa-se que o aumento da ação da água e do vento provocaram reduções nas concentrações de titânio na superfície de todas as amostras. Contudo para a amostra DCT tal decréscimo foi em menor escala quando comparada às outras.

As argamassas GP e WP chamam a atenção devido à sua maior concentração de titânio superficial inicialmente. Segundo os autores, tal fato se deve à melhor capacidade de absorção da solução por essas amostras. Contudo, observa-se também que tais argamassas tiveram as maiores reduções em termos de concentração superficial de titânio após os estágios de simulação de intemperismo 2 e 3. Tais fatos são atribuídos à presença de fissuras e poros em dimensões maiores do que as outras amostras, facilitando a absorção e eliminação do titânio.

Em relação à degradação do tolueno, os autores não verificaram resultados consideráveis relativos à degradação nas amostras com recobrimento de solução sol-gel de titânio. Tal ineficiência foi atribuída às possíveis espécies iônicas presentes na matriz cimentícia capazes de impedir a formação de sítios catalíticos.

Já Smits *et al.* (2013) realizaram recobrimento de argamassas para avaliação da degradação de fuligem de diesel. Para tal, realizaram recobrimento em argamassas com dióxido de titânio comercial tipo P25, P90, Hombikat e E-UV



(Eoxolit PK-20, que inclui adição de nanosílica). Os recobrimentos foram realizados com auxílio pipeta e secados por 24 horas à temperatura de 100°C, com exceção do recobrimento realizado com E-UV que foi secado à temperatura ambiente de aproximadamente 20°C. As amostras foram expostas à radiação UV artificial (lâmpada UV 25W) e solar.

Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostram eficiência, para todos os tipos de dióxidos de titânio, utilizados nos recobrimentos, para degradação da fuligem de diesel em superfícies de argamassas. A maior eficiência obtida dentre os materiais avaliados foi a do dióxido de titânio tipo P25. Observou-se que a presença de nanosílica nas amostras de E-UV não prejudicaram os efeitos fotocatalíticos. A Figura 18 mostra os resultados visuais obtidos para avaliação do P25.

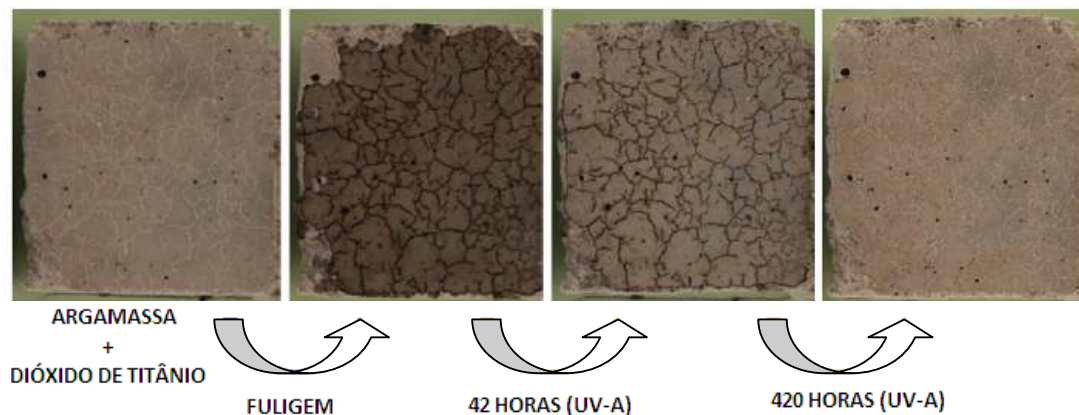


Figura 18 – Degradação de fuligem de diesel em superfície de argamassa recoberta com dióxido de titânio P25 com exposição à luz UV artificial

Fonte: Smits *et al.* (2013)

Conforme apresentado na Figura 18 a degradação aconteceu de forma intensa logo nas primeiras 42 horas de exposição, sendo a degradação completa após o tempo de 420 horas.

Guo *et al.* (2013) avaliaram a eficiência dos recobrimentos de dióxido de titânio em diferentes superfícies (argamassas e vidro), conforme exposto na Tabela 5,

frente à incorporação de titânia na matriz cimentícia para degradação de NO<sub>x</sub> e inativação da bactéria *Escherichia Coli*.

Tabela 5 - Descrição de amostras para avaliação de degradação de NO<sub>x</sub> e inativação de bactéria

Amostra	Descrição
Mortar without TiO <sub>2</sub> (Argamassa sem TiO <sub>2</sub> )	Argamassa auto-adensável com agregado de vidro sem TiO <sub>2</sub>
Mortar with TiO <sub>2</sub> (Argamassa com TiO <sub>2</sub> )	Argamassa auto-adensável com agregado de vidro e 5% TiO <sub>2</sub> (sobre massa de cimento) incorporado à matriz
Glass (Vidro)	Vidro de referência sem recobrimento de TiO <sub>2</sub>
EtOH-Glass (EtOH-Vidro)	Vidro com recobrimento de solução de TiO <sub>2</sub> em etanol e glicerol via <i>dip-coating</i> e posterior calcinação a 450°C por 120 minutos
MeOH-Glass (MeOH-Vidro)	Vidro com recobrimento de solução de TiO <sub>2</sub> em metanol via <i>dip-coating</i> e posterior secagem em estufa a 60°C por 120 minutos
EtOH-Mortar (EtOH-Argamassa)	Argamassa com recobrimento de solução de TiO <sub>2</sub> em etanol e glicerol via <i>dip-coating</i> e posterior calcinação a 450°C por 120 minutos
MeOH-Mortar (MeOH-Argamassa)	Argamassa com recobrimento de solução de TiO <sub>2</sub> em metanol via <i>dip-coating</i> e posterior secagem em estufa a 60°C por 120 minutos

Fonte: Guo *et al.* (2013) - Adaptado

O traço em massa da argamassa empregada na pesquisa de Guo *et al.* (2013) foi de 0,8 : 0,2 : 2,0 : 0,4 (cimento : metacaulim : vidro triturado : água). As amostras foram moldadas em cilindros com dimensões de 75 x 150 mm, e posteriormente fracionadas em círculos com espessuras de 10 mm.

As avaliações realizadas pelos referidos autores abordaram a degradação de NO<sub>x</sub>, resistência ao intemperismo, porosidade e inativação de bactérias.

A degradação de NO<sub>x</sub> foi avaliada utilizando os parâmetros e dispositivos previstos pela norma japonesa JIS R1701-1:2007 (*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide (MOD)* ).

Em relação à avaliação da resistência ao intemperismo foram realizadas 3 estágios de simulação: no estágio 1 as amostras não foram submetidas à nenhuma simulação; no estágio 2 amostras lavadas com 500 mL de água deionizada por 10 ciclos; já no estágio 3 as amostras foram friccionadas com uso de algodão por 20 ciclos de vai-volta, para representar situação intensa de intemperismo.

A porosidade foi avaliada de acordo com a norma ASTM C1220 - *Vacuum Saturation Method*.

Para a avaliação da inativação de bactérias os autores cultivaram exemplares de *Escherichia Coli* resistentes à radiação UV e a depositaram sobre as amostras conforme esquema apresentado na Figura 19. As avaliações referentes à eficiência da inativação foram realizadas através da contagem das colônias antes e após a exposição à radiação UV.

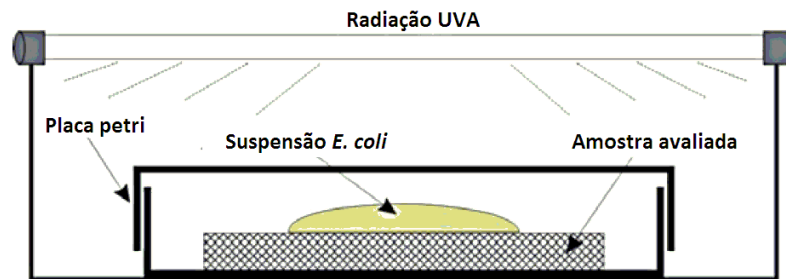


Figura 19 - Modelo esquemático da exposição das amostra para avaliação da inativação de bactérias

Fonte: Guo *et al.* (2013)

Os resultados obtidos por Guo *et al.* (2013) mostram que a exposição das amostras à radiação UV sem influência de intemperismo (estágio 1) foram eficientes para a degradação do NO<sub>x</sub> conforme pode ser visualizado na Figura 20.

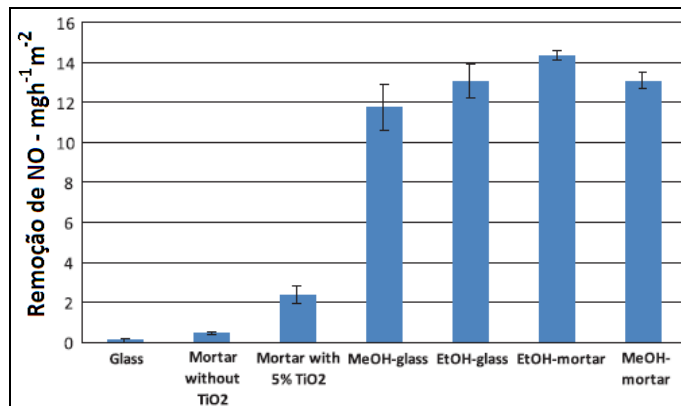


Figura 20 - Degradação de NO<sub>x</sub> amostras em estágio 1

Fonte: Guo *et al.* (2013)

Contudo, vale enfatizar que todas as amostra com recobrimento possuíram melhor desempenho do que aquela onde o dióxido de titânio foi inserido na matriz.

Em somatório ao resultado obtido, ainda para avaliação após o estágio 1, observou-se que a inativação das bactérias também foi com maior eficiência obtidas nas amostras em que o dióxido de titânio foi utilizado como revestimento (Figura 21).

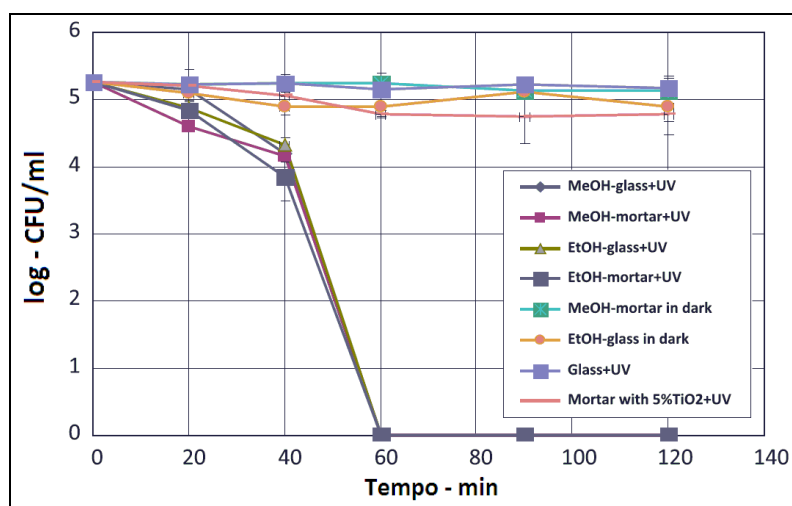


Figura 21 - Inativação de bactérias nas amostras após simulação estágio 1

Fonte: Guo *et al.* (2013)

Para os estágios de simulação de intemperismo 2 e 3 realizados sob as amostras foi observado queda na eficiência da degradação de  $\text{NO}_x$  e de inativação das bactérias para as amostras com recobrimento. Tal fato pode ser observado na Figura 22 onde C1, C2 e C3 referem-se, respectivamente, aos estágios de simulação de intemperismo 1, 2 e 3. Os autores observaram que a influência da rugosidade e porosidade influenciaram diretamente a eficiência dos processos de degradação de  $\text{NO}_x$  e inativação de bactérias quando as amostras estão submetidas à ações de intemperismo.

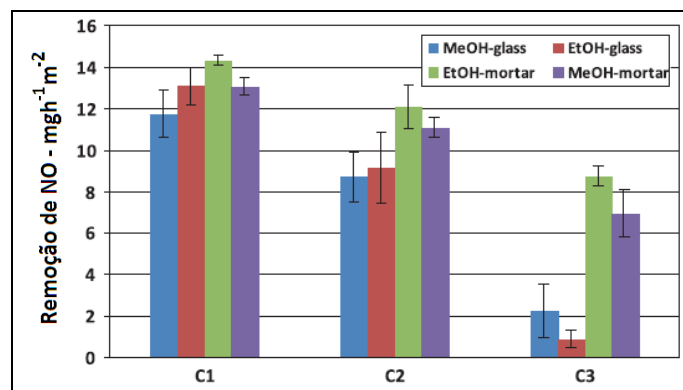


Figura 22 - Variações na degradação de  $\text{NO}_x$  por tipo de amostra e estágio de simulação de intemperismo, após exposição à radiação UV por 60 minutos

Fonte: Guo et al. (2013)

As amostras com maior porosidade e rugosidade mantiveram, de certa forma, algum potencial fotocatalítico. Tal fato, segundo os autores, está associado à não eliminação das camadas de recobrimento no interior dos poros das amostras, funcionando tal área como região de potencial fotocatalise.

De forma geral os autores concluem que a ação fotocatalítica tanto para a degradação de  $\text{NO}_x$  quanto para a inativação de bactérias mostra-se mais eficiente nas amostras onde foram realizados os recobrimentos de dióxido de titânio em comparação à amostra onde o  $\text{TiO}_2$  foi inserido na matriz cimentícia.

Assim, o conjunto de pesquisas apresentados mostra que apesar de grandes

avanços relativos ao emprego do dióxido de titânio na construção civil, novas abordagens devem ser estudadas a fim de garantir eficiência das propriedades do material bem como encontrar parâmetros e processos adequados para total eficiência de seu emprego em argamassas e fachadas das edificações.

## 5 PROCESSO SOL-GEL

A constante busca industrial pelo desenvolvimento de novos processos e métodos com custos mais reduzidos e capazes de produzir materiais com propriedades bem definidas tem direcionado a atenção de pesquisadores aos métodos químicos de preparação (BRANDÃO, 2008).

Nesse contexto, a rota sol-gel tem ganhado destaque tendo em vista que para sua execução não são necessários grandes investimentos em equipamentos, sendo os produtos químicos utilizados de baixo custo e fácil acesso. Além disso, os produtos formados pela rota sol-gel apresentam variedade de formas e controles, uma vez que os resultados podem variar desde um pó com partículas nanométricas até a um filme fino (BRANDÃO, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990).

Segundo Montes (2009) o começo do emprego do processo sol-gel se deu em torno dos anos de 1845, onde, Ebelmen informou a produção de um sólido transparente através da hidrólise de ésteres de silício. Tal descoberta foi de certa forma acidental e não uma procura sistemática como alternativa à produção de vidros.

A palavra sol é empregada para definir uma dispersão estável de partículas coloidais ou poliméricas (de 1 nm a 100 nm) em um fluido, enquanto que o gel é o resultado estrutural rígido dessas partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (HIRATSUKA *et al.*, 1995; MELO, 2011). Assim, o processo sol-gel pode ser definido como uma rota capaz de sintetizar óxidos inorgânicos através da preparação de um sol (dispersão de partículas coloidais em um líquido), gelação do sol (estabelecimento de ligações químicas entre as partículas do sol formando um gel) e posterior remoção de solvente (MONTES, 2009). A Figura 23 ilustra esquematicamente o processo descrito bem como as modificações estruturais que ocorrem durante as transições sol-gel.

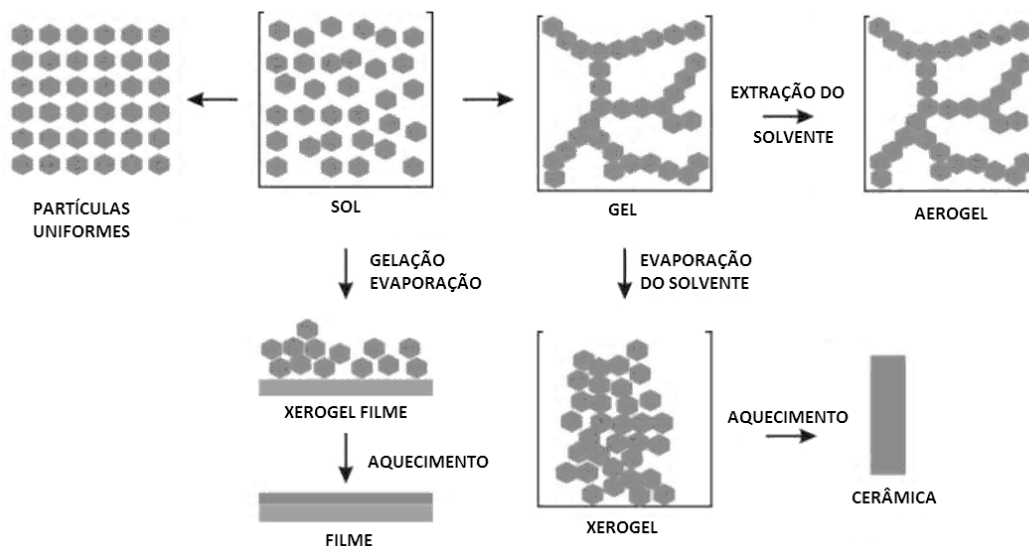


Figura 23 - Representação esquemática das diferentes rotas do processo sol-gel

Fonte: Melde *et al.* (2008)

A rota sol-gel consiste na preparação de materiais a partir de estruturas em nível molecular, daí o grande interesse na aplicação desse método para a obtenção de nanoestruturas. As matérias primas utilizadas são precursores como alcóxidos metálicos, sais metálicos, materiais organometálicos, dentre outros (BRANDÃO, 2008).

## 5.1 Etapas do processo sol-gel

O processo sol-gel pode ser dividido em algumas etapas conforme caráter de suas reações químicas, ou processos físicos. Assim, as etapas do processo são descritas a seguir.

### 5.1.1 Reações de hidrólise e policondensação

Durante o processo sol-gel ocorrem reações de hidrólise e condensação. De forma geral, a hidrólise e a condensação ocorrem por meio do mecanismo de



substituição nucleofílica, envolvendo uma adição nucleofílica seguida por uma transferência de prótons da molécula de água para o alcóxido (hidrólise) e a remoção das espécies protonada, como o álcool ou água (condensação). A Figura 24 representa esquematicamente essas reações (BRANDÃO, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990).

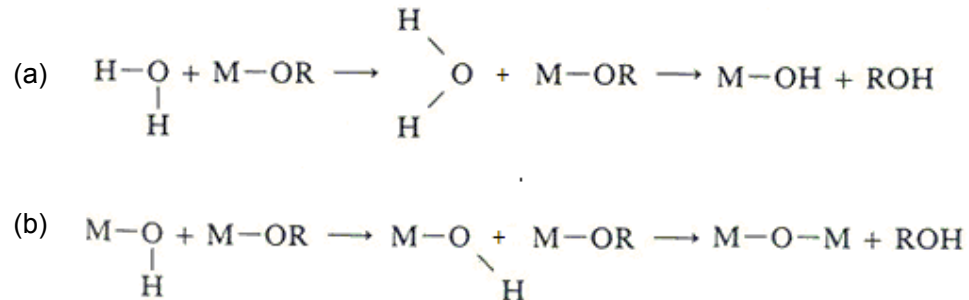


Figura 24 - Representação esquemática das reações de (a) hidrólise e (b) condensação, onde M representa o Ti ou outros metais e R um ligante orgânico.

Fonte: Brinker e Scherer (1990) - Adaptado

A princípio, deve-se entender que a primeira reação química do processo sol-gel é a hidrólise, tendo em vista que nessa reação os precursores são transformados em monômeros de óxidos. A condensação, então, se encarrega de agrupar tais monômeros em uma cadeia, aumentando seu tamanho. Essa cadeia formada é geralmente amorfa. Como em quase todo processo químico alguns parâmetros físicos e químicos influenciam diretamente nas propriedades finais dos óxidos: temperatura, atmosfera, pressão, pH, concentração de reagentes e a presença de catalisadores são alguns exemplos (BRANDÃO, 2008; BRINKER e SCHERER, 1990; PAZ, 2012).

Ácidos ou bases podem ter influência nas velocidades das reações e na estrutura do produto final. Adicionando-se ácidos ou bases a solução é possível protonar grupos alcóxidos negativamente carregados, aumentando a polaridade da molécula, facilitando a retirada e eliminação de certos grupos moleculares, e eliminando, dessa forma, a necessidade de ocorrência da transferência de prótons da água para o alcóxido (BRANDÃO, 2008).

### 5.1.2 Gelação

Na reação de gelação, ou policondensação, o gel ainda em uma estrutura líquida é então envelhecido de forma a desenvolver uma estrutura mais rígida (MAMANI, 2009).

Assim, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias 3D (*clusters*) que ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos, são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove a reação de polimerização. Assim, a gelação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (MELO, 2011). Um esquema do processo pode ser visualizado na Figura 25.

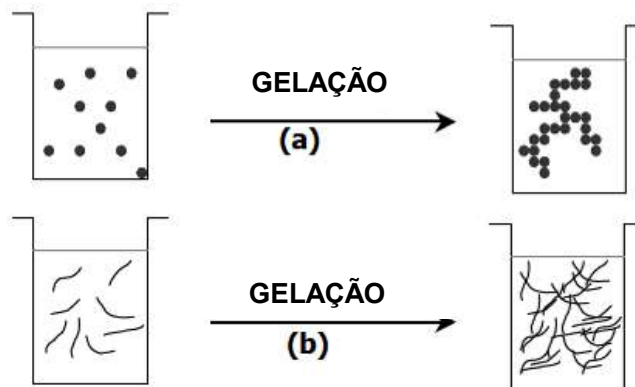


Figura 25 - Esquema ilustrativo do processo de gelação para sistemas (a) coloidais e (b) poliméricos

Fonte: Melo (2011) – Adaptado

### 5.1.3 Secagem

Após completadas as etapas anteriormente descritas, o processo sol-gel segue basicamente em uma etapa física: a eliminação do solvente (SCHIMIDT, 1988).

O processo de secagem por evaporação normal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel (BRINKER e SCHERER,

1990; MELO, 2011). Dessa forma, quando o objetivo do processo é a formação de peças monolíticas do produto, as forças de retração por secagem dificultam tal formação. Tal ocorrência se deve prioritariamente devido ao fato de a produção do gel pelo processo sol-gel criar um sistema bifásico onde partículas sólidas estão envolvidas, por um todo, em um líquido (SCHIMIDT, 1988). Esse processo de evaporação normal resulta na formação do xerogel. Depois de seco o xerogel possui seu volume reduzido em fatores de 5 a 10 vezes quando comparado ao volume inicial. O aerogel é formado quando a extração do solvente é forçada, sendo então realizada acima de uma pressão crítica (BRINKER e SCHERER, 1990). Para a produção do aerogel, o líquido é comprimido acima da pressão crítica, em seguida, a temperatura é aumentada à pressão constante de maneira que a expansão térmica leva o sistema para o domínio gasoso sem a perda da continuidade (SANTOS, 1987). A Figura 26 apresenta um croqui do processo apresentado anteriormente.

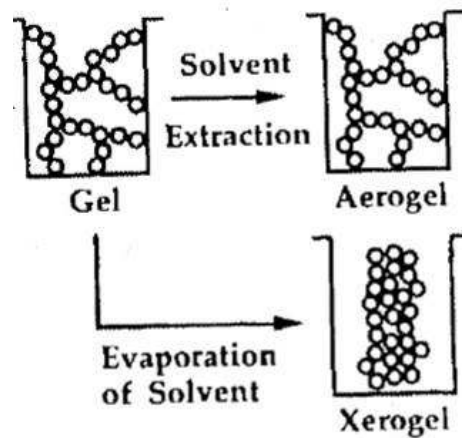


Figura 26 – Formação de aerogel e xerogel

Fonte: Brinker e Scherer (1990)

#### 5.1.4 *Cristalização por calcinação*

Conforme Simêncio (2009), o processo sol-gel para a produção de nanoestrutura

fornece geralmente materiais amorfos como resultado. Assim, para que estruturas cristalinas, como rutilo e anatase por exemplo, sejam obtidas, é preciso que após o processo de secagem a etapa de cristalização seja realizada. A Figura 27 apresenta um fluxograma com todas as etapas do processo sol-gel.

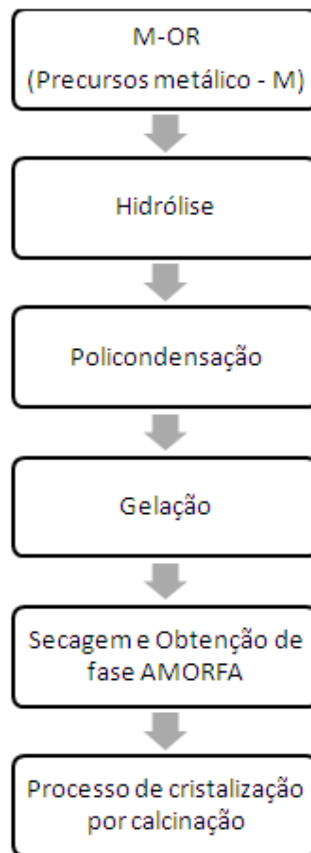


Figura 27 – Fluxograma do processo sol-gel

Fonte: Paz (2012)

Na calcinação do óxido hidratado, os potenciais resíduos orgânicos não voláteis à temperatura ambiente e a água da estrutura polimérica são removidos para dar origem ao óxido. É importante a utilização de rampas de aquecimentos adequadas e um patamar intermediário de temperatura para que a cristalização da fase somente tenha início após a completa remoção dos subprodutos

(HUYANG *et al.*, 2012).

O patamar intermediário provoca a formação de um óxido amorfo que será cristalizado em temperatura superior em seguida. A temperatura de calcinação e o controle da atmosfera têm papel preponderante na morfologia final do material e na relação das fases componente (HUYANG *et al.*, 2012; RESENDE, 2014).

A rota sol-gel desenvolvida por Aun (2016) corresponde exatamente à realizada na presente pesquisa. Avaliando os resultados obtidos pelo referido autor observa-se que a cristalização do dióxido de titânio nas fase anatase acontece à temperaturas próximas à 500°C. Tal fato pode ser observado na calorimetria diferencial de varredura (DSC) apresentado na Figura 28.

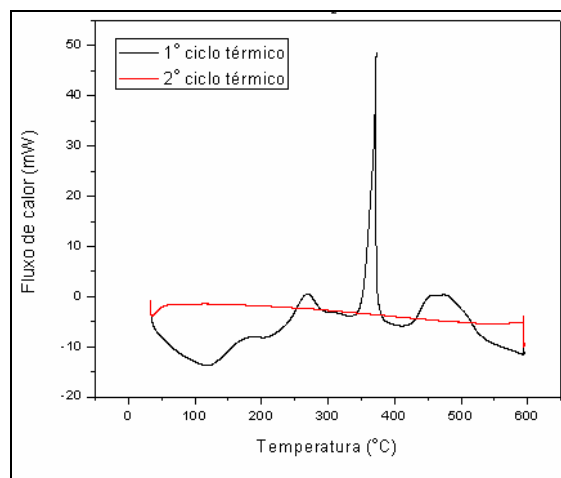


Figura 28 - DSC para amostra de dióxido de titânio

Fonte: Aun (2016)

## 5.2 Técnica de recobrimento – *Dip-coating*

Dentre as diversas técnicas de deposição, como a *spray coating*, *spin-coating*, *dip-coating*, entre outras, a técnica de molhamento, ou *dip-coating*, é a mais difundida e utilizada. Seu princípio de funcionamento consiste em mergulhar perpendicularmente o substrato, a amostra de argamassa, dentro da solução

contendo o precursor e depois retirá-la da mesma. As etapas consideradas para realização da técnica consistem em: imersão, retirada, deposição, drenagem e evaporação. A Figura 29 demonstra esquematicamente a técnica apresentada (BRINKER e SCHERER, 1990; SENTANIN, 2008; MELO, 2011).

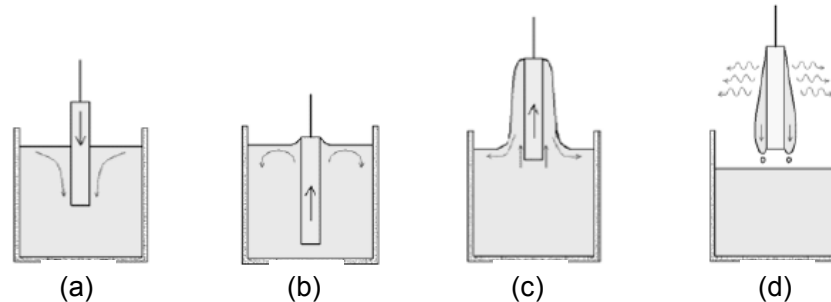


Figura 29 – Etapas do *dip-coating* (a) imersão, (b) retirada, (c) deposição e drenagem e (d) drenagem e evaporação

Fonte: Sentanin (2008)

A policondensação ocorre à medida que o filme fica exposto ao ar. A evaporação do solvente garante o aumento da concentração dos produtos reativos, assim, acelerando as reações de policondensação. A eliminação dos componentes orgânicos, bem como a maior aderência ao substrato é realizada por sinterização do sistema (BRINKER e SCHERER, 1990; SENTANIN, 2008; MELO, 2011). Essa etapa de sinterização pode ser realizada por calcinação direta como explicada na seção anterior.

Cabe ressaltar que antes do processo de *dip-coating* os substratos devem ser cuidadosamente limpos através de lavagem, com água destilada, e desengorduramento com acetona. Ao fim podem ser imersos no álcool isopropílico e secos em estufa (SILVA NETO, 2013).

Segundo Simêncio (2009) a formação de filmes com boa aderência ao substrato dá-se por ligações do tipo  $M'-O-M$ , onde  $M'$  é o metal presente no substrato e  $M$  o metal presente na solução sol-gel. A Figura 30 apresenta um esquema para a

aderência.

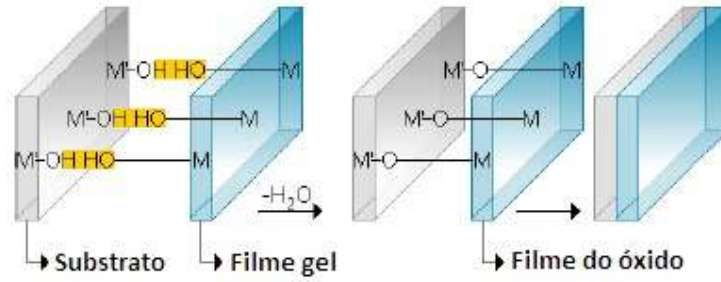


Figura 30 – Formação das ligações químicas entre substrato e filme  
Fonte: Simêncio (2009)

## 6 METODOLOGIA

### 6.1 Confeção de argamassa

#### 6.1.1 *Matérias primas*

Foi desenvolvido traço de argamassa, a fim de evitar variações nas avaliações do processo de recobrimento e filme formado. Para tal, os quantitativos foram executados baseando-se nas argamassas estabilizadas comumente comercializadas e empregadas em fachadas na região metropolitana de Belo Horizonte (Minas Gerais).

Optou-se pela escolha do cimento tipo CPIIE 40, produzido na usina CRH localizada à cidade de Santa Luzia (MG), areia natural de rio, fíler calcário com granulometria inferior a 0,075 mm, aditivos químicos Mortard R (estabilizador de hidratação) e Sika AER (incorporador de ar), e água. Os quantitativos, em massa, de cada material podem ser visualizados na Tabela 6 e as caracterizações dos materiais podem ser encontradas nos Apêndices 1 a 3, respectivamente para cimento, areia e fíler.

Tabela 6 - Constituintes do traço da argamassa de referência

<b>Materiais</b>	<b>Quantidades</b>
Cimento CPIIE 40	315,1 g
Fíler Calcário #200	244,1 g
Areia Natural Fina	861,4 g
Aditivo Mortard R	3,5 g
Aditivo Sika AER	0,4 g
Água	330 g



Assim, o traço utilizado foi 1 : 0,775 : 2,734 : 0,536 (cimento : filler : areia : relação água/aglomerante). Os aditivos químicos utilizados foram calculados sobre massa de cimento nos percentuais de 1,1% e 0,12% respectivamente para o Mortard R e Sika ERA. Tais percentuais foram obtidos avaliando-se a consistência visual de aplicação das argamassas.

Para padronização da mistura dos materiais foi utilizada argamassadeira planetária em velocidades e tempos de mistura conforme indicados pela norma ABNT NBR 7215:1996.

Um grupo de amostra teve em sua constituição o acréscimo de 6% (18,9 g), em relação à massa de cimento, de dióxido de titânio sol-gel cristalizado, a ser explicado posteriormente na presente pesquisa. A escolha de tal percentual deu-se avaliando-se ordens de grandezas dos trabalhos realizados por Chen *et al.* (2012), Casagrande *et al.* (2012) e Guo *et al.* (2013). Tal grupo de amostras visava a realização de comparativo de eficiência das propriedades de interesse dessa pesquisa entre amostras com dióxido de titânio inserido na matriz e as amostras com recobrimento.

### 6.1.2 *Moldagem dos corpos de prova*

As argamassas obtidas foram moldadas em 2 formatos diferentes: em cilíndricos e em forma de cubos de gelo.

Para os corpos de prova cilíndricos utilizou-se adaptações de tubos PVC como moldes, com diâmetro interno de 20 mm, cortados em alturas de 40 mm, apoiados em base cerâmica. A regularização da base e topo dos corpos de prova foi realizada com auxílio de policorte e disco diamantado, para realização dos ensaios de resistência à compressão. A moldagem foi executada em 2 camadas, sendo em cada camada realizado 10 golpes com soquete confeccionado em aço com 18 mm de diâmetro e 100 mm de altura. Previamente à moldagem, foi

realizada lubrificação interna dos moldes com óleo mineral. A Figura 31 apresenta exemplo dos corpos de provas obtidos após a desforma e regularização dos topos.

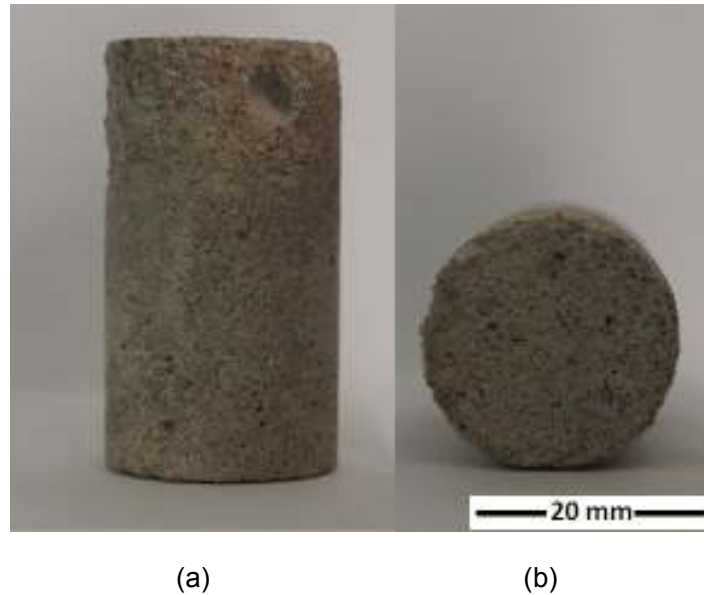


Figura 31 - Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras cilíndricas de argamassas

Um segundo grupo de amostras foi moldado em fôrmas de gelo e posteriormente fracionado, via policorte, com rotação de 600 rpm e disco diamantado, em pequenas lâminas com espessura variando de 3 a 5 mm. As fôrmas de gelo foram previamente lubrificadas com óleo mineral antes do recebimento da argamassa. Para tal moldagem não foram considerados golpes ou agitações, a massa foi lançada sobre as formas e adensada manualmente com auxílio de espátula metálica. A Figura 32 apresenta as amostras após desforma e a Figura 33 apresenta as amostras já cortadas em lâminas. As amostras em lâminas foram desenvolvidas à fim de facilitar as caracterizações após as etapas de recobrimento.

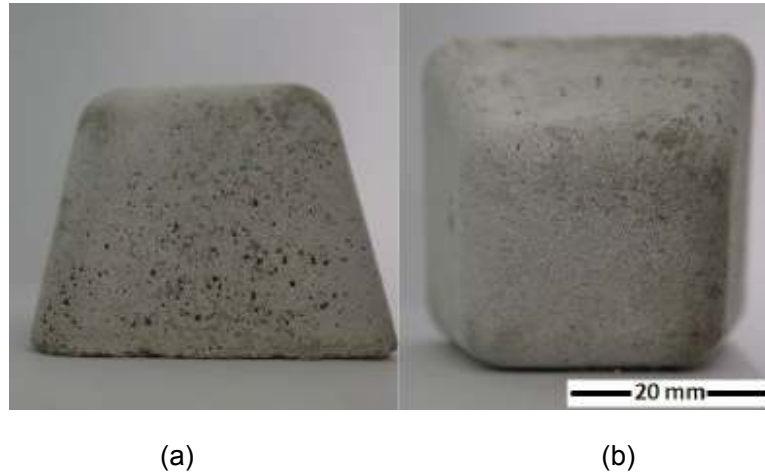


Figura 32 -Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras em cubos de argamassas

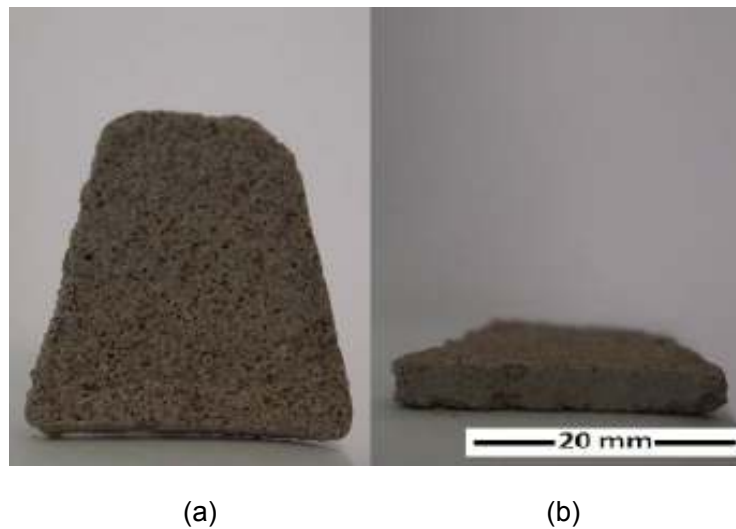


Figura 33 – Vistas (a) lateral e (b) superior das amostras fracionadas em lâminas

Após a desforma os corpos de prova foram submetidos à cura em tanque pelo período de 28 dias. Após finalizada tal etapa, as amostras foram envolvidas em papel toalha seco, para redução da intensidade e velocidade de cura, e armazenadas até data de rompimento, a ser descrita posteriormente.

## 6.2 Procedimento para síntese sol-gel de TiO<sub>2</sub>

### 6.2.1 Reagentes

Para desenvolvimento da rota sol-gel do dióxido de titânio foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 7. Todos os reagentes considerados nessa pesquisa foram utilizados em grau analítico não sendo procedido qualquer diluição prévia dos mesmos.

Tabela 7 – Reagentes rota sol-gel

Reagente	Pureza Fonte	Fórmula química
Etanol	99,9 % Merck	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Ácido clorídrico	37% VETEC	H-Cl
Tetraisopropóxido de titânio	98 % Aldrich	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_4 \text{Ti}^{4+}$
Água deionizada	-	H-O-H

### 6.2.2 Síntese sol-gel TiO<sub>2</sub>

Para a síntese sol-gel foram utilizados equipamentos comuns de laboratório: béquer, agitador magnético e estufa. O processo foi baseado nas pesquisas de

Houmard *et al.* (2009) e pode ser visualizado no fluxograma da Figura 34. Os quantitativos de cada reagente podem ser visualizados na Tabela 8.

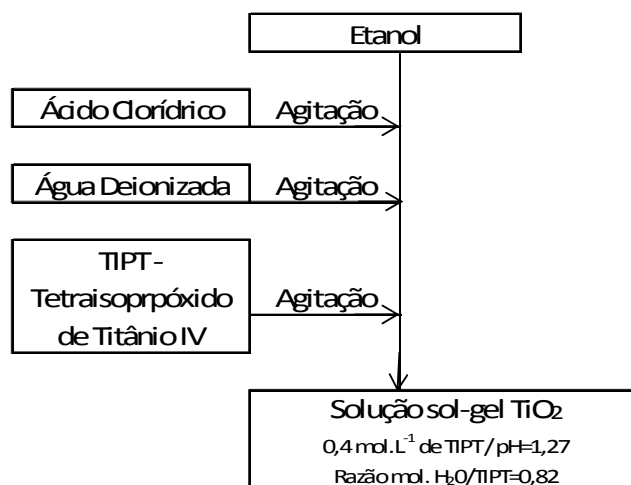


Figura 34 – Fluxograma de rota sol-gel

Tabela 8 – Quantitativos de reagentes para sintetização sol-gel

Reagente	Quantidade
Etanol	218,5mL
Ácido clorídrico	1,15mL
Tetraisopropóxido de titânio (TIPT)	29,75mL
Água deionizada	0,6mL

Após a síntese citada a solução sintetizada permaneceu em envelhecimento pelo período de 3 dias à temperatura ambiente de aproximadamente 27°C.

Por fim, a solução foi direcionada a duas etapas: parte da solução foi utilizada em estado líquido para realização dos recobrimentos, denominada nessa pesquisa de Solução  $\alpha$ , e outra parte foi levada à estufa para secagem e formação de pó fino com posterior calcinação à 500°C, sendo parte da calcinação pelo tempo de 30 minutos, para reproduzir o tratamento térmico das amostras recobertas, e outra parte pelo tempo de 24 horas, denominado respectivamente nessa pesquisa de Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24. O Pó  $\beta$  24 foi posteriormente utilizado nas amostras com recobrimentos por redispersão e amostras com incorporação à argamassa. Já o Pó  $\beta$  0,5 foi utilizado apenas para ensaio de DRX e comprovação da obtenção das fases cristalinas do dióxido de titânio pelo tratamento térmico empregado nas amostras recobertas.

### **6.3 Recobrimento e tratamento térmico**

A técnica de *dip-coating* foi realizada para recobrimento das amostras fracionadas em lâminas e cilíndricas. Para realização do *dip-coating* foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo AG-Xplus com velocidades de ascensão iguais a 5mm/s, para recobrimento com Solução  $\alpha$  e Pó  $\beta$  24 redisperso em álcool etílico, e 0,5mm/s para recobrimento com solução sol-gel de sílica. Velocidades de recobrimento realizadas em concordância de ordens de grandezas com os trabalhos de Aun (2016) e Houmard *et al.* (2014) respectivamente.

Previamente ao recobrimento as amostras foram lavadas em álcool etílico e secadas em estufa à temperatura média de 100°C pelo período de 10 minutos.

Foram realizadas seis formatações diferentes funcionalizações com dióxido de titânio conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9 – Identificação das amostras e tipos de funcionalização

Identificação	Descrição da funcionalização com TiO <sub>2</sub>
Amostra 1	Amostra controle – Sem recobrimento.
Amostra 2	Uma camada de recobrimento de TiO <sub>2</sub> . Realizada com Solução α.
Amostra 3	Duas camadas de recobrimento de TiO <sub>2</sub> . Realizada com Solução α.
Amostra 4	Duas camadas de recobrimento: uma primeira camada de SiO <sub>2</sub> (sol-gel) e uma segunda de TiO <sub>2</sub> . Realizada com solução sol-gel de sílica e Solução α.
Amostra 5	Uma camada de Pó β 24 disperso em álcool etílico.
Amostra 6	Pó β 24 incorporado à matriz da argamassa em percentual de 6% em relação à massa de cimento

As amostras 2 a 4 foram submetidas ao tratamento térmico em temperatura de 500°C para cristalização dos recobrimentos depositados. Para as amostras 5 e 6 as matrizes cimentícias não sofreram os tratamentos térmicos. Para padronização das avaliações a Amostra 1 também recebeu tratamento térmico. As amostras submetidas à temperatura de 500°C foram resfriadas naturalmente dentro do forno.

O recobrimento prévio de sol-gel SiO<sub>2</sub> presente na Amostra 4 foi realizado tendo em vista a proteção do filme de dióxido de titânio durante sua cristalização. Tal método foi anteriormente avaliado por Permpoon *et al.* (2005), onde a contaminação proveniente do substrato alterou a estrutura do dióxido de titânio impedindo as propriedades de interesse nesse trabalho. Assim, uma camada densa de sílica poderia proteger o filme de dióxido de titânio de tal contaminação.

Para o recobrimento da Amostra 5, a redispersão do produto sol-gel foi realizada em álcool etílico com a proporção de 200ml do referido álcool para 4 g de Pó β 24. Redispersão realizada em primeiro momento sob agitação mecânica e posteriormente em ultrassom pelo tempo aproximado de 4 horas.

## 6.4 Caracterização das argamassas e produtos sol-gel

Segundo Shan *et al.* (2010) diversas técnicas para a caracterização dos pós e filmes de titânia podem ser utilizadas. A técnica de caracterização mais comum para determinar a morfologia da superfície do filme é o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Outras técnicas para determinar o tamanho e a estrutura cristalina, por exemplo, podem ser realizadas através do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) ou com Difração de Raios X (DRX). A DRX é comumente utilizada para a determinação das fases cristalinas e tamanho dos menores cristais de TiO<sub>2</sub>. De forma geral o referido autor resume as técnicas de caracterização na Tabela 10.

Tabela 10 – Técnicas de caracterização

Técnica	Sigla	Informação obtida
Microscópio Eletrônico de Varredura	MEV	Morfologia de superfície, microestrutura.
Microscópio Eletrônico de Transmissão	MET	Morfologia de superfície, cristalinidade.
Difração de Raio X	DRX	Estrutura cristalina, tamanho dos menores cristais.
Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	XPS	Composição química, fórmula empírica, estado químico e estado eletrônico dos elementos.
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	EDS	Análise elementar e caracterização química.
Termogravimetria	TGA	Variações de massas com variação da temperatura.
Isotermas de Adsorção e Dessorção com N <sub>2</sub>	BET	Tamanho e distribuição de poros (micro e mesoporos).

Fonte: Shan *et al.*, (2010) – Adaptado

Assim, os ensaios utilizados na caracterização das amostras do presente trabalho



são apresentados a seguir.

#### 6.4.1 Difração de Raios X (DRX)

De acordo com Silva Neto (2013) a técnica de difração de raios x permite identificar as fases cristalinas presentes nos materiais em análise. Cada elemento químico emite raios X com um comprimento de onda característico. O método de análise deve ser realizado através da comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades nos difratogramas das amostras analisadas e de uma amostra de referência. A Figura 35 apresenta os difratogramas para amostras padrões das fases anatase e rutilo do dióxido de titânio.

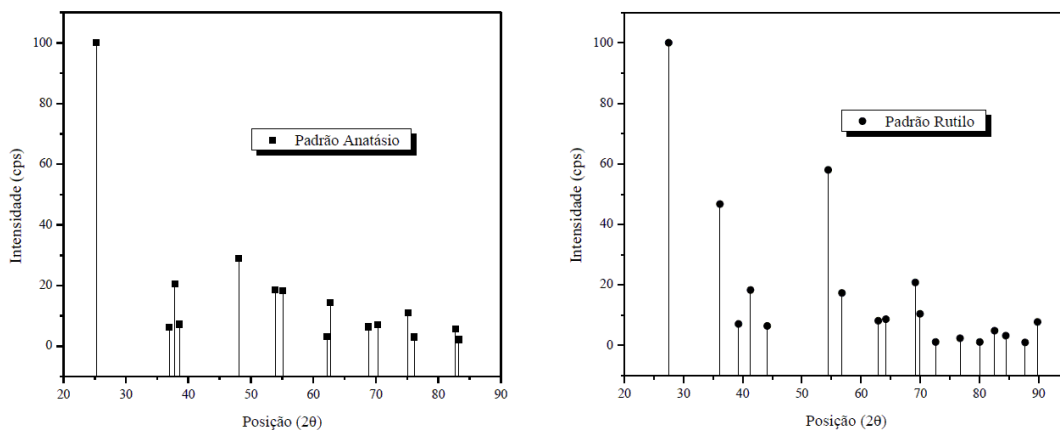


Figura 35– Difratogramas padrões para as fases do dióxido de titânio (a) anatase e (b) rutilo

Fonte: Resende (2014)

As amostras recobertas foram analisadas nos Laboratórios de Difração e Fluorescência de Raios X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. Foi utilizado difratômetro Philips-Panalytical modelo PW-1710 (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , corrente de 40 mA, tensão de 40 Kv, velocidade de varredura de 0,06 °/s e monocromador de grafita).

Além das Amostras de 1 a 6, foram também avaliados por DRX os produtos da secagem da solução sol-gel, Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24.

As amostras de argamassa foram ensaiadas sólidas no formato de lâminas. Não foi procedido qualquer trituração da mesmas.

#### 6.4.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Shan *et al.* (2010) e Pascoali (2007) definem a aplicação da microscopia eletrônica de varredura (MEV) como uma técnica eficiente na avaliação da morfologia da titânia e quando essa já depositada à superfície de alguma amostra. Ainda segundo os autores a MEV também é eficiente para avaliação do método e homogeneidade da deposição e para definição de parâmetros como espessura do filme e rugosidade.

O conhecimento e entendimento dessas variáveis é fundamental uma vez que essas influenciam diretamente o comportamento do dióxido de titânio tendo em vista suas propriedades de fotocatalise e superhidrofilicidade.

As micrografias foram realizadas com uso do Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI (FEG) e Microscópio FIB (para análise de Varredura) - Quanta FEG 3D FEI (FIB) do Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras avaliadas consistiram em exemplares das lâminas de Amostras 1 a 6, em idade aproximada de 180 dias, para a avaliação da morfologia do filme depositado, e 290 dias, para avaliação da ação do imteperismo, e amostras do Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24. As amostras foram preparadas com recobrimento de carbono sem polimento prévio.

#### 6.4.3 *Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)*

De acordo com Mansur *et al.* (2003) a técnica de espectroscopia por energia

dispersiva (EDS) faz uso do espectro de raios x emitidos pela amostra quando essa é bombardeada por um feixe de elétrons. Na análise EDS é usado um material semiconductor para detectar os raios x e um analisador multicanal, que converte a energia de raios x em uma contagem eletrônica o que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra. A análise qualitativa envolve a identificação das linhas do espectro para cada elemento químico avaliado. Já análise quantitativa, com a determinação aproximada da concentração dos elementos químicos avaliados, é realizada através de mensuração das intensidades de linha para cada elemento.

Os ensaios de espectroscopia por energia dispersiva foram realizados através de dispositivo específico do Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI do Centro de Microscopia da UFMG, em área de amostra de aproximadamente 400  $\mu\text{m}^2$ .

#### 6.4.4 *Ensaio de Resistência à Compressão*

De acordo com Morales *et al.* (2011) materiais cimentícios quando submetidos à altas temperaturas tendem a reduzir sua resistência mecânica. Assim, devido ao fato de algumas amostras serem submetidas ao tratamento térmico de 500°C uma avaliação da resistência mecânica se faz necessária.

Para tal, foram avaliados grupos de 3 corpos de prova cilíndricos pra cada tipo de amostra, com idade de 291 dias, em Prensa Forney, modelo F-25EX-F-CPILOT, capacidade 100 toneladas. Como referência normativa de equipamentos para realização do ensaio bem como velocidades de aplicação de força foi considerada a norma ABNT NBR 7215:1996. Os corpos de prova tiveram as superfícies de base e topo retificadas em policorte dotada de disco diamantado.

#### 6.4.5 *Avaliação de incremento e perda de massa durante o processo de recobrimento e tratamento térmico*

As amostras foram pesadas nas interfaces de cada processo: recobrimento camada a camada, secagem e tratamento térmico. Para execução das verificações de massa foi utilizada balança Marte modelo AD 330, sendo tal verificação realizada nos corpos de prova cilíndricos, mesmos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência mecânica.

A verificação das massas teve por objetivo correlacionar com as resistências mecânicas obtidas em cada um dos grupos de amostras ensaiadas, bem como avaliar a quantidade de material depositado e a eliminação dos solventes utilizados no processo sol-gel

#### 6.4.6 *Avaliação qualitativa de amostras expostas ao ambiente*

Parte das amostras fracionadas em lâminas foram expostas à intempéries climáticas na cidade de Belo Horizonte pelo período de 60 dias, entre os meses de novembro e dezembro de 2015 e janeiro de 2016, em região urbana mista, comercial e residencial, a uma altura de aproximadamente 12 metros.

Foram coladas duas amostras de cada exemplar (Amostras 1 a 6) em uma placa cerâmica para que a exposição fosse a mesma para todas as amostras. Um exemplar de cada amostra teve aproximadamente 50% de sua área recoberta com tinta Pilot coloração verde.

A exposição objetivava avaliar o comportamento das amostras em caráter de auto-limpeza, avaliando-se, assim, o efeito das propriedades de fotocatalise e superhidrofilicidade fotoinduzida geradas pela funcionalização com  $\text{TiO}_2$ .

## **7 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **7.1 Incremento e perda de massa durante processo recobrimento e tratamento térmico**

As amostras utilizadas para recobrimento tiveram verificações de suas massas nas interfaces de cada uma das etapas de recobrimento e tratamento térmico/secagem. Assim, estão apresentadas na Tabela 11 as variações obtidas para cada uma das etapas em relação à massa inicial. Estão indicados em tais tabelas os momentos em que observou-se perda (-) ou ganho de massa (+). Abaixo de cada valor indicando perda ou ganho de massa estão indicados os valores de desvio padrão tendo em vista que foram utilizados três exemplares de cada amostra para as verificações.

O processo de “Secagem” descrito na Tabelas 11 consistiu em secagem em estufa à temperatura média de 100°C pelo tempo de 10 minutos. Contudo para a Amostra 5 o processo de secagem foi realizado pelo período de 24 horas.

Os percentuais apresentados referem-se ao comparativo da verificação da massa após o tratamento indicado e a massa inicial

Tabela 11 -Variações de massas nas amostras

Etapas	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
1º recobrimento	-	+ 0,84 (± 0,21 %)	+ 0,85 (± 0,15 %)	+ 0,95 (± 0,43 %)	+ 0,61 (± 0,28%)
1ª secagem	-	+ 0,1 (± 0,05 %)	- 0,18 (± 0,07 %)	+ 0,37% (± 0,11 %)	- 1,5 (± 0,34 %)
2º recobrimento	-	-	+ 0,62 (± 0,19%)	+ 1,09 (± 0,45 %)	-
2ª secagem	-	-	+ 0,25 (± 0,07 %)	+ 0,49 (± 0,12 %)	-
Trat. Térmico (500 °C)	- 5,26 (± 0,32 %)	- 5,37 (± 0,59 %)	- 5,27 (± 0,5 %)	- 5,29 (± 0,28 %)	-

A Figura 36 apresenta os valores das perdas de massas observadas nas Amostras de 1 a 4 quando submetidas ao tratamento térmico de 500°C, bem como seus respectivos desvios padrões.

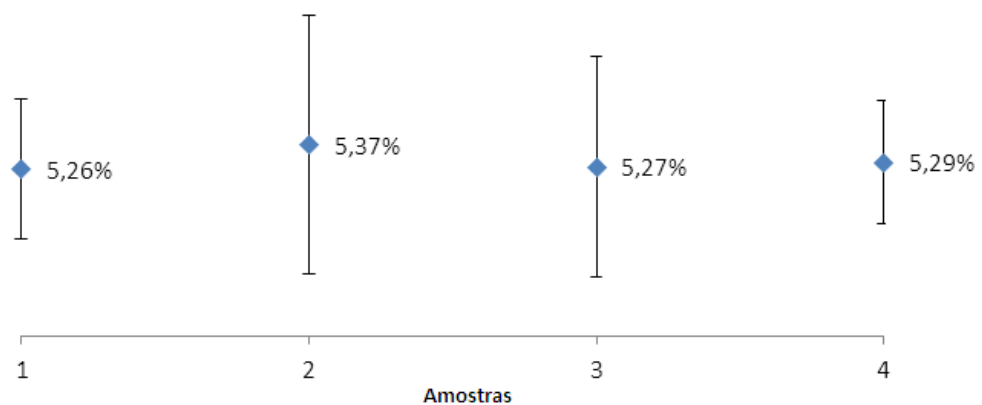


Figura 36 - Gráfico das perdas de massas das Amostras 1 a 4 com seus desvios padrões após tratamento térmico à 500°C

Os resultados inferem que a perda de massa observada após o tratamento térmico à 500°C independem dos recobrimentos realizados. Tal fato pode ser comprovado avaliando-se os resultados próximos obtidos para todas as amostras tratadas à 500°C.

A perda de água nas amostras pode ter sido fator determinante para a perda de massa. De acordo com Fonseca (2010) acima de 100°C, o concreto ou argamassa começa a perder a água livre ou capilar. Entre 200°C e 300°C a água livre é totalmente perdida, porém não provoca alteração significativa na estrutura do cimento hidratado. Entre 300° e 400°C aparecem as primeiras fissuras com a perda da água do gel C-S-H, ou adsorvida. Após 400°C é iniciada a desidratação da água combinada quimicamente, provocando o surgimento do óxido de cálcio (CaO), proveniente da desidratação do hidróxido de cálcio. Fonseca (2010) enfatiza em sua pesquisa que a partir da exposição à 500°C a perda de massa em materiais cimentícios é intensa.

Observa-se de forma geral que os recobrimentos geraram incremento de massa. Os processos de secagem mostraram-se eficientes para retirada dos solventes utilizados na síntese sol-gel. Contudo, merece atenção o resultado obtido na Amostra 5 onde após a secagem em 100°C pelo período de 24 horas percebeu-se uma perda de massa. Tal perda pode estar relacionada à presença de água livre ou capilar na amostra previamente ao recobrimento que foi eliminada em conjunto com o solvente devido à secagem.

Estendendo-se o apresentado pela secagem da Amostra 5 à todas as amostras acredita-se que uma secagem em estufa pelo período de 24 horas antes de se realizar os recobrimentos possa facilitar ou otimizar as características do filme de dióxido de titânio depositado.

## 7.2 Difração de Raios X (DRX)

Como já descrito na presente pesquisa, a avaliação via DRX permite a identificação da estrutura cristalina presente nas amostras, uma vez identificados os picos característicos de cada fase. Assim, de acordo com Moro *et al.* (2012) e Matioli *et al.* (2012), os principais picos característicos para fase anatase são visualizados aproximadamente nos ângulos ( $2\theta$ ) 25, 38, 48, 54, 55, 63° e para fase rutilo em 27, 37, 41, 44°.

A Figura 37 apresenta os resultados da DRX obtidos para Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24, onde A representa a fase anatase e R a fase rutilo.

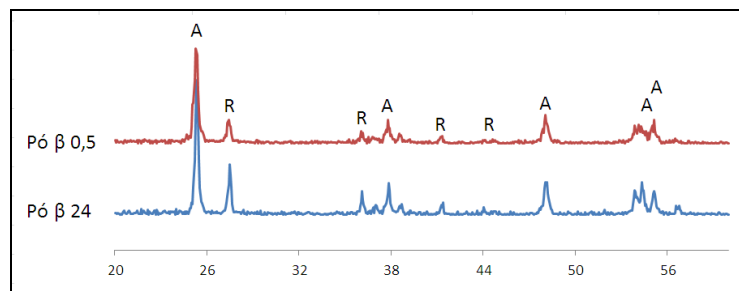


Figura 37 - Difratogramas para amostras Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24

Assim, a temperatura utilizada para calcinação de 500°C mostrou-se eficiente para cristalização do dióxido de titânio em suas fases rutilo e anatase, como descrito no trabalho de Aun (2016). O tempo de calcinação também foi efetivo para ambos os casos. Contudo, para a amostra calcinada no período de 24 horas observam-se picos com maior intensidade (menor largura e maior altura). De acordo com Resende (2013), tal fato pode estar relacionado ao aumento do tamanho dos grãos de dióxido de titânio durante o período de calcinação.

Todas as amostras de argamassa (1 a 6) em lâminas foram ensaiadas via DRX. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 38.



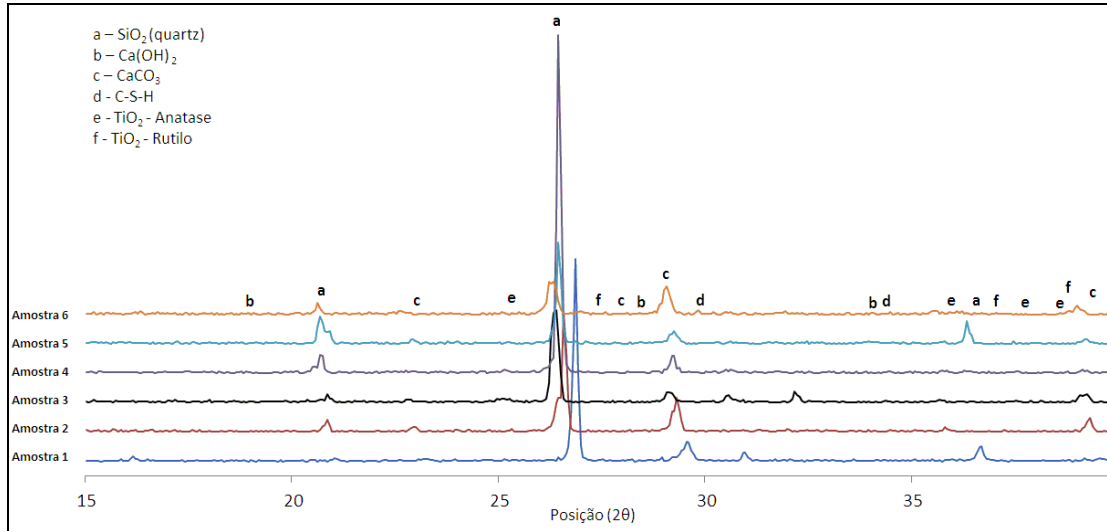


Figura 38 – Difratomogramas das Amostras 1 a 6

A identificação da posição dos picos de algumas fases da hidratação do cimento, das matérias primas e das fases cristalinas do dióxido de titânio foram posicionados sobre os difratogramas obtidos, conforme pode ser observado na Figura 38. Essa identificação visava facilitar a verificação das fases presentes em cada uma das amostras.

Contudo, observa-se que as amostras não apresentaram a maior parte das fases identificadas. Não é possível observar com clareza, por exemplo, a fase C-S-H (silicato de cálcio hidratado) da hidratação do cimento bem como a presença de CaCO<sub>3</sub>, presente no filer utilizado na composição dos traços das argamassas. Também não fica claro a presença de dióxido de titânio depositados nas amostras. A não visualização de tais fases pode estar relacionada ao efeito escala dos difratogramas. A presença do SiO<sub>2</sub>, principal constituinte da areia, é notadamente identificada em todas as amostras.

A não visualização de algumas fases nas amostras chama atenção e merece destaque. Peng e Huang (2008) afirmam que na temperatura de 500°C ocorrem a decomposição do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) na pasta de cimento hidratado. Segundo os autores a decomposição do hidróxido de cálcio acontece por completa no tempo de 20 minutos à temperatura de 500°C. Tais fatos podem

servir como justificativa para a inexistência de picos de tais constituintes nas amostras avaliadas.

De acordo com Mehta e Monteiro (2008) a morfologia da fase C-S-H pode variar desde fibras pouco cristalinas até uma malha reticulada. Assim, pode-se atribuir a não verificação de tal fase nos difratogramas obtidos à presença de C-S-H pouco cristalino na constituição da argamassa.

### **7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Sabendo-se que a morfologia e estrutura do filme de dióxido de titânio depositado é de fundamental importância para a eficiência das propriedades de fotocatalise e superhidrofilia, avaliar visualmente a estrutura obtida durante deposição se mostra necessário. Nesse contexto, a utilização da microscopia eletrônica de varredura apresenta-se como metodologia adequada para tal avaliação.

Para a Amostra 1, amostra sem recobrimento, observar a estrutura de hidratação do cimento bem como o caráter superficial da argamassa fornece um primeiro parâmetro de comparação. Assim, a estrutura superficial da Amostra 1 pode ser visualizada na Figura 39.

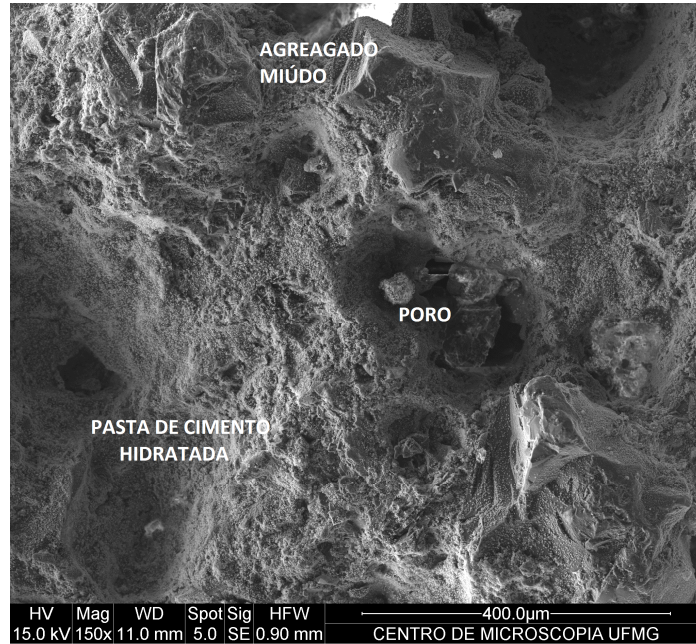


Figura 39 – Micrografia - Amostra 1 - ES – 150x

Na Figura 39 estão indicados a presença de poro, agregado miúdo e pasta de cimento hidratada. Observa-se uma superfície de relevo extremamente irregular, com presença de vários poros.

A superfície da Amostra 2, onde foi executada apenas uma camada de recobrimento de dióxido de titânio sol-gel, pode ser visualizada na Figura 40. Já o detalhe do filme depositado pode ser visualizado na Figura 41.

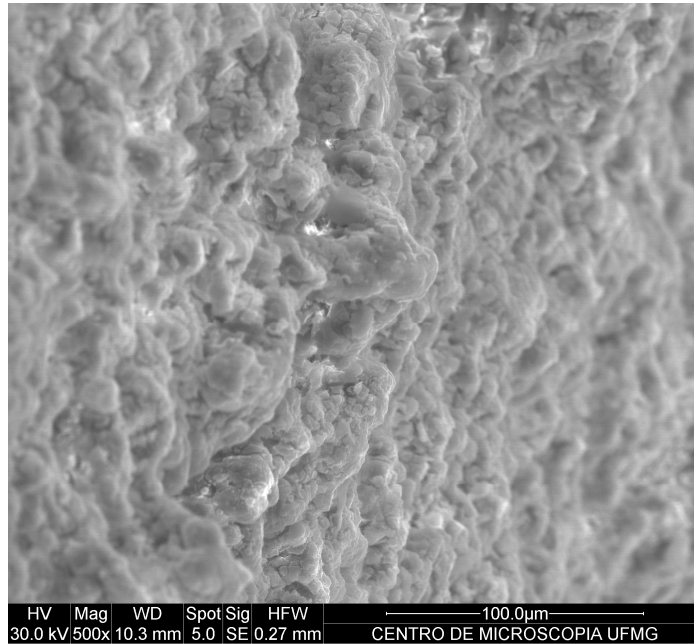


Figura 40- Micrografia - Amostra 2 – ES – 500x

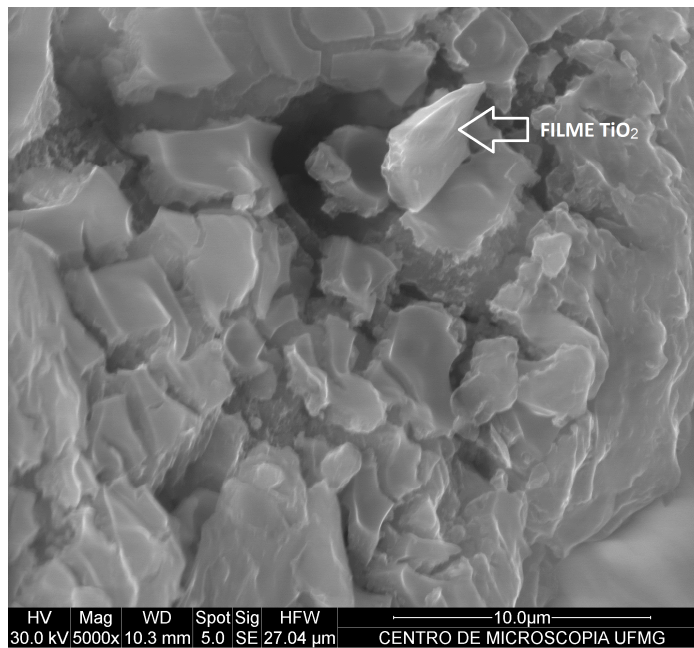


Figura 41 - Micrografia - Amostra 2 - ES - 5.000x

É possível observar na Figura 40 uma similaridade entre relevos superficiais da Amostra 2 em relação à Amostra 1. Observa-se claramente a presença de filme

depositado indicando eficiência na deposição de dióxido de titânio através do uso da técnica de *dip-coating*, bem como do uso da solução sol-gel (Solução  $\alpha$ ). Contudo observa-se um excesso de fissuras na superfície do filme. Tal fato será discutido posteriormente na presente pesquisa. Observa-se também uma má aderência do filme na superfície da argamassa.

A confirmação da deposição de dióxido de titânio na Amostra 2 fica evidenciada através da Figura 42, onde um mapa químico foi realizado na superfície de tal amostra indicando a presença de titânio, sendo tal identificado pela tonalidade avermelhada na Figura 42.

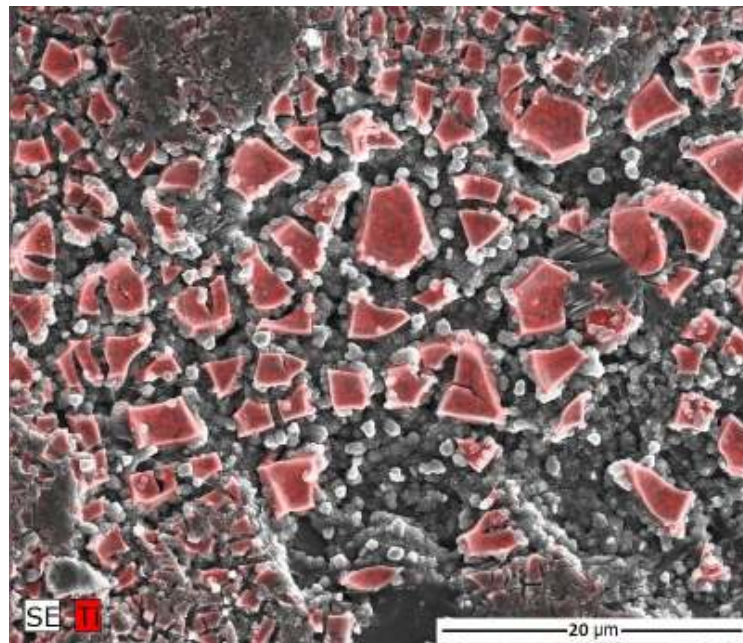


Figura 42 - Mapa químico evidenciando a presença de titânio na Amostra 2

A presença de poros e irregularidade de relevo presente na superfície da Amostra 3 assemelha-se ao descrito para as amostras anteriores como pode ser visualizado na Figura 43. É possível visualizar na referida imagem a formação das duas camadas de recobrimento, de dióxido de titânio, contudo, para ambos

recobrimentos observa-se uma excessiva quantidade de fissuras.

Na Figura 43 a indicação de “MICROFISSURAS” refere-se à observação de uma maior abertura do fissuramento citado, contudo não é possível inferir se tal ocorrência concentra-se apenas no recobrimento ou prolonga-se em profundidade para a argamassa. Uma aproximação das camadas de recobrimentos da Amostra 3 pode ser visualizada na Figura 44.

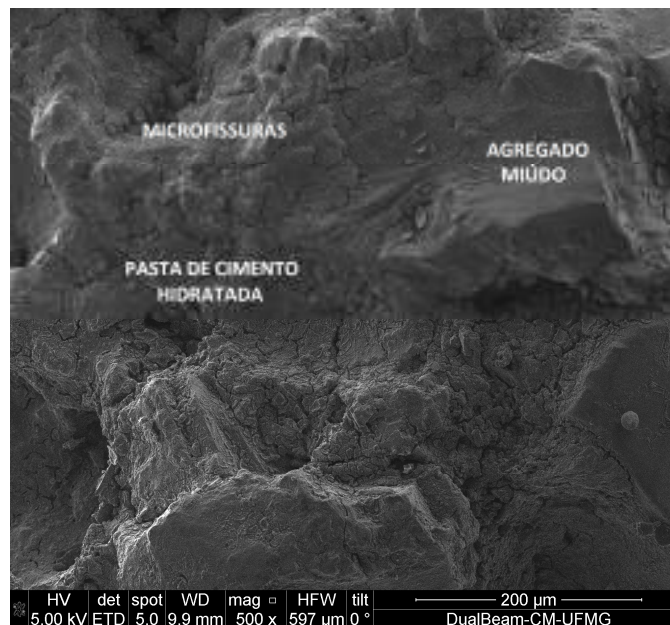


Figura 43 – Micrografia - Amostra 3 – ES – 500x



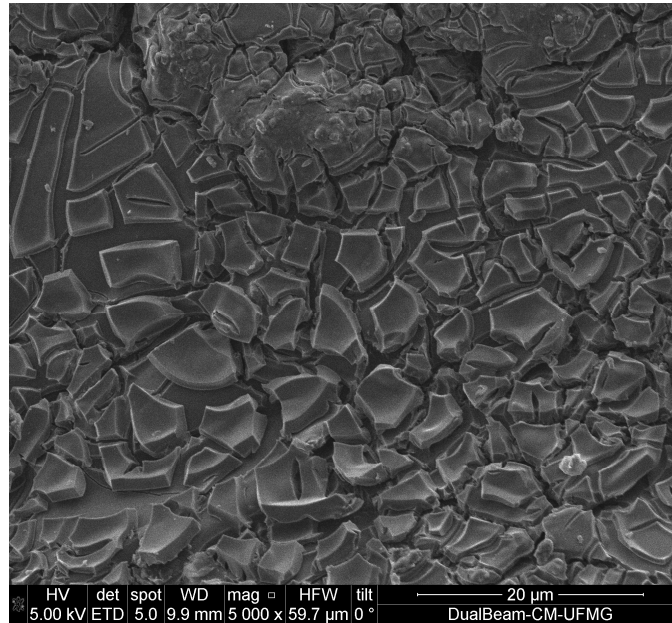


Figura 44 - Micrografia - Amostra 3 – ES - 5.000x

A superfície da Amostra 4 pode ser visualizada na Figura 45.

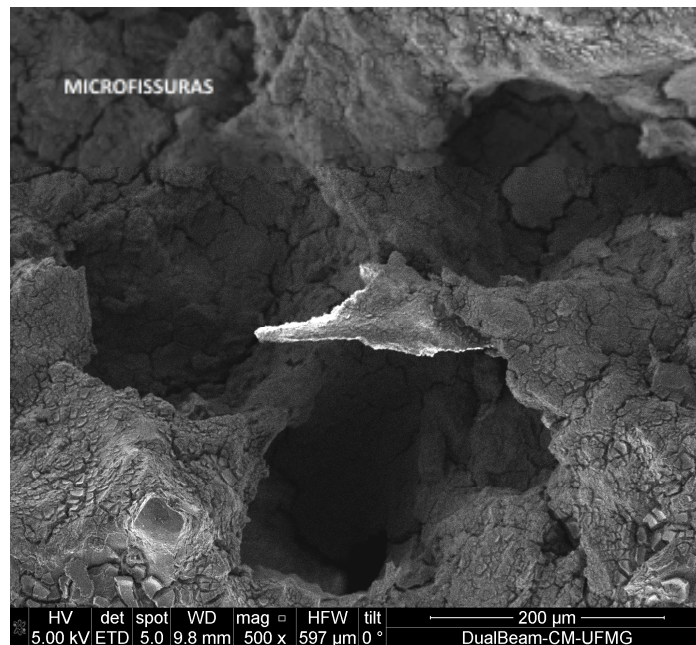


Figura 45 - Micrografia - Amostra 4 – ES – 500x

Observa-se pela Figura 45 que o recobrimento, assim como as Amostras 2 e 3, possui uma quantidade de fissuras elevada.

Os recobrimentos realizados na Amostra 4 foram executados com uma primeira camada de sílica sol-gel e uma segunda camada de Solução  $\alpha$ . Tais recobrimentos podem ser visualizados na Figura 46.

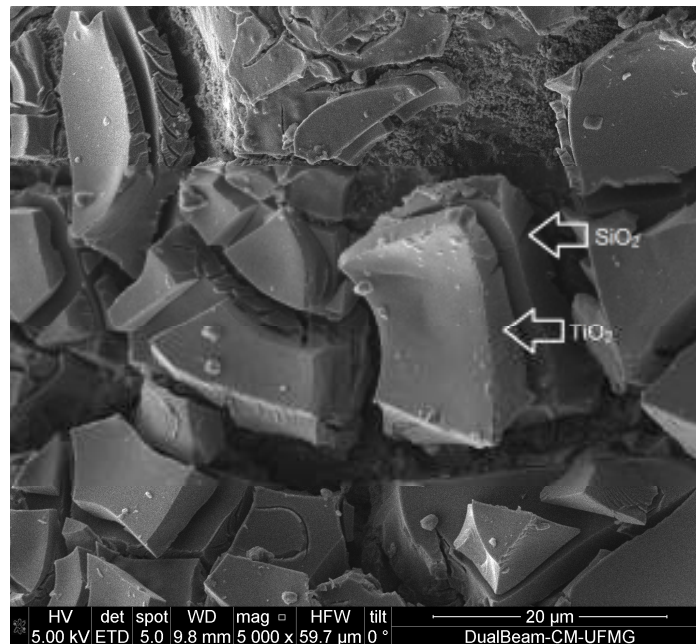


Figura 46 - Micrografia - Amostra 4 - ES - 5.000x

Para as Amostras 2, 3 e 4 observa-se grande quantidade de fissuras nos filmes depositados. Tal fato pode estar associado a diversos fatores, citando-se como exemplos a diferença dos coeficientes de dilatação dos filmes e da argamassa, o excesso de poros e a irregularidades do relevo da superfície das amostras. Outro fator pode estar relacionado à desidratação das fases da hidratação do cimento durante processo de tratamento térmico.

Para a Amostra 5 esperava-se visualizar, na superfície recoberta, pequenos aglomerados ou partículas dispersas de dióxido de titânio tendo em vista que tal recobrimento foi realizado com a redispersão de  $\text{Pó } \beta \text{ 24}$  em álcool. Tais



partículas possuíam formas e tamanhos conforme apresentado na Figura 47.

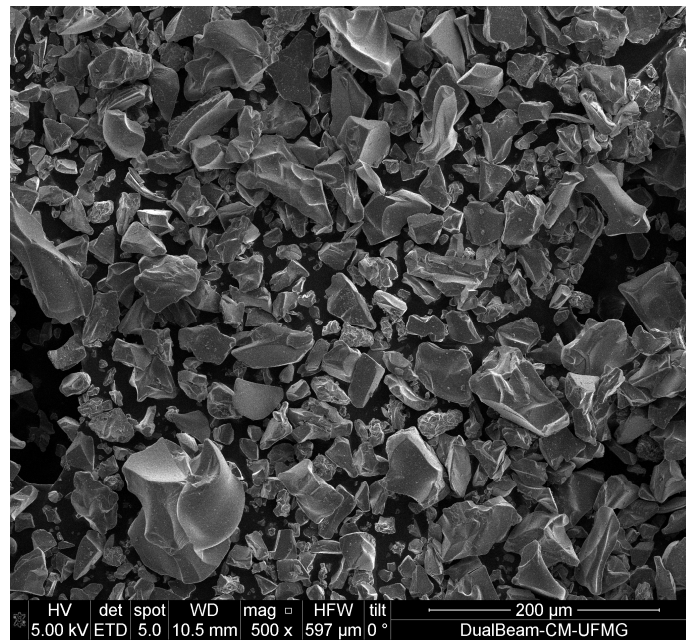


Figura 47 - Microscopia - Pó B 24 - ES - 500x

A superfície de da Amostra 5 pode ser visualizada na Figura 48.

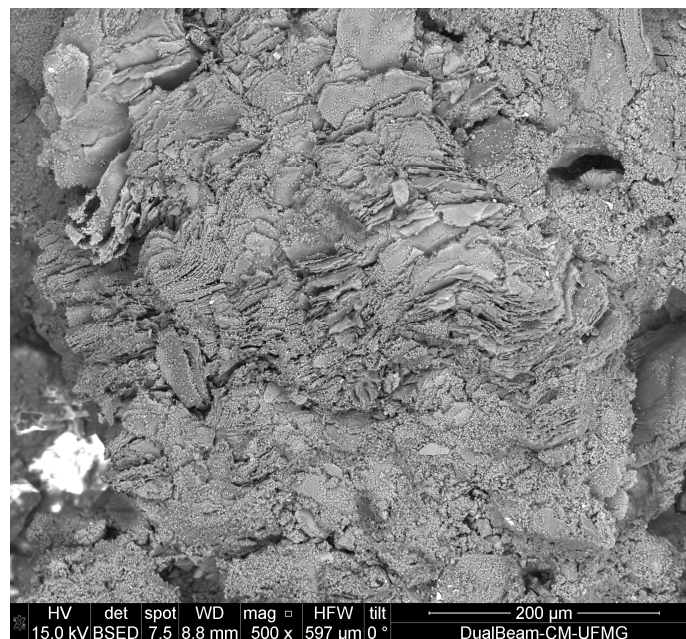


Figura 48 - Micrografia - Amostra 5 - ES – 120x

Na superfície da Amostra 5 não foram identificados aglomerados ou estruturas referentes à deposição de dióxido de titânio na superfície.

Amostra 6 teve em sua constituição a adição de Pó  $\beta$  24. Assim esperava-se observar a presença de tal pó na superfície avaliada. Contudo, tal presença não foi constatada conforme pode ser visualizado na Figura 49.

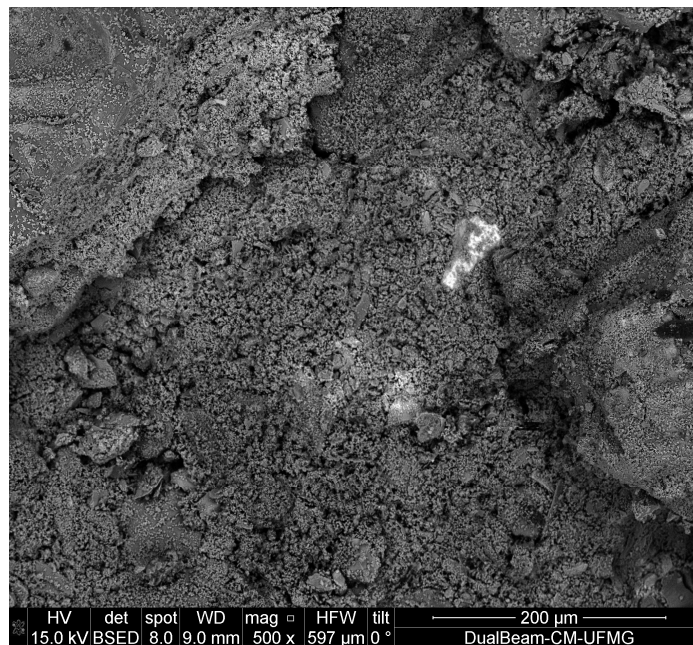


Figura 49 - Micrografia - Amostra 6 – ES – 150x

O fato da não observação da presença de dióxido de titânio na superfície da Amostra 6 pode estar relacionado à pequena quantidade desse material incorporada à argamassa, bem como à sua má dispersão durante os processos de mistura dos constituintes da argamassa.

## 7.4 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Os resultados da EDS podem ser visualizados nas Figuras 50, 51, 52, 53 e 54 respectivamente para as Amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

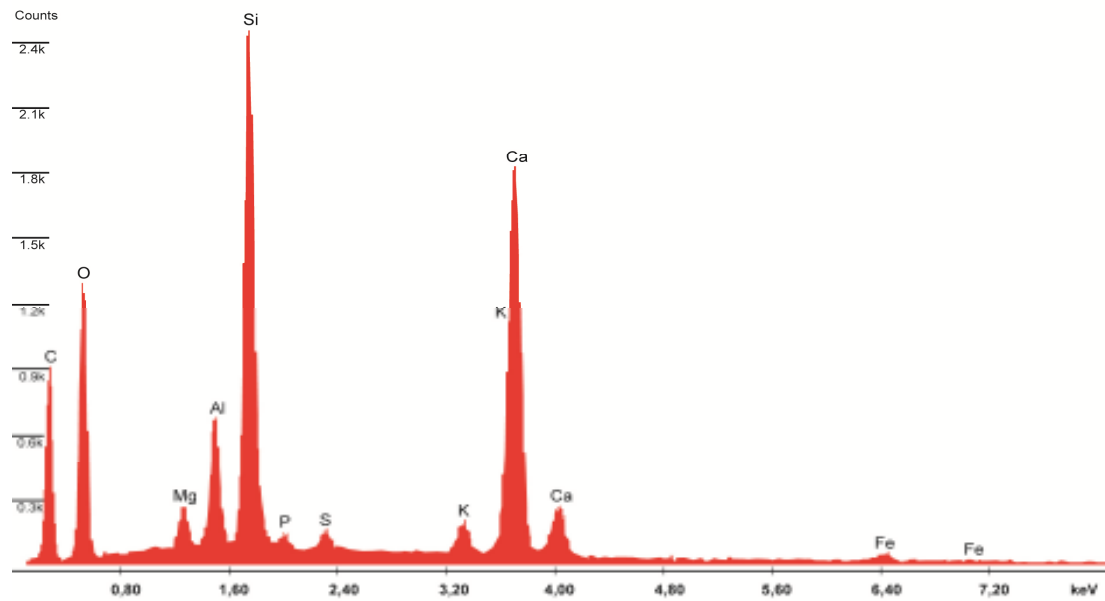


Figura 50 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 1

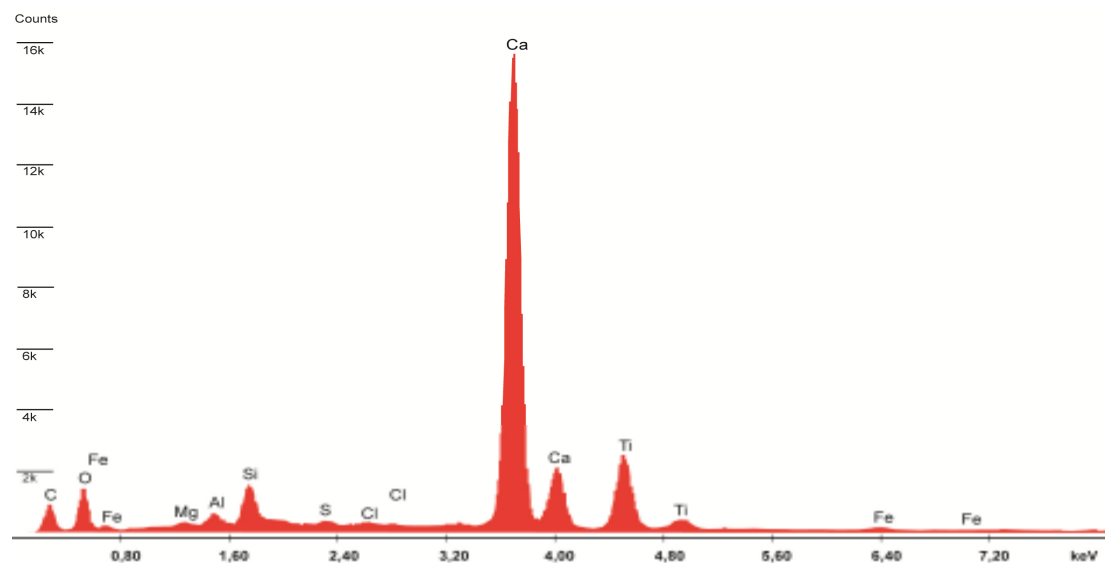


Figura 51 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 2

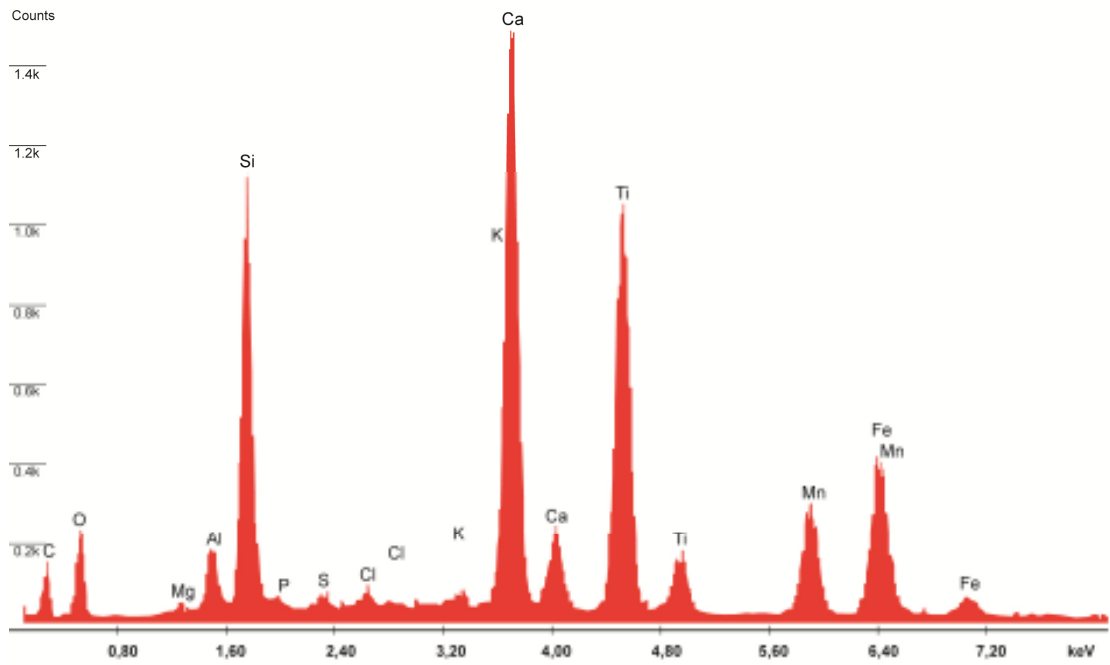


Figura 52 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 3

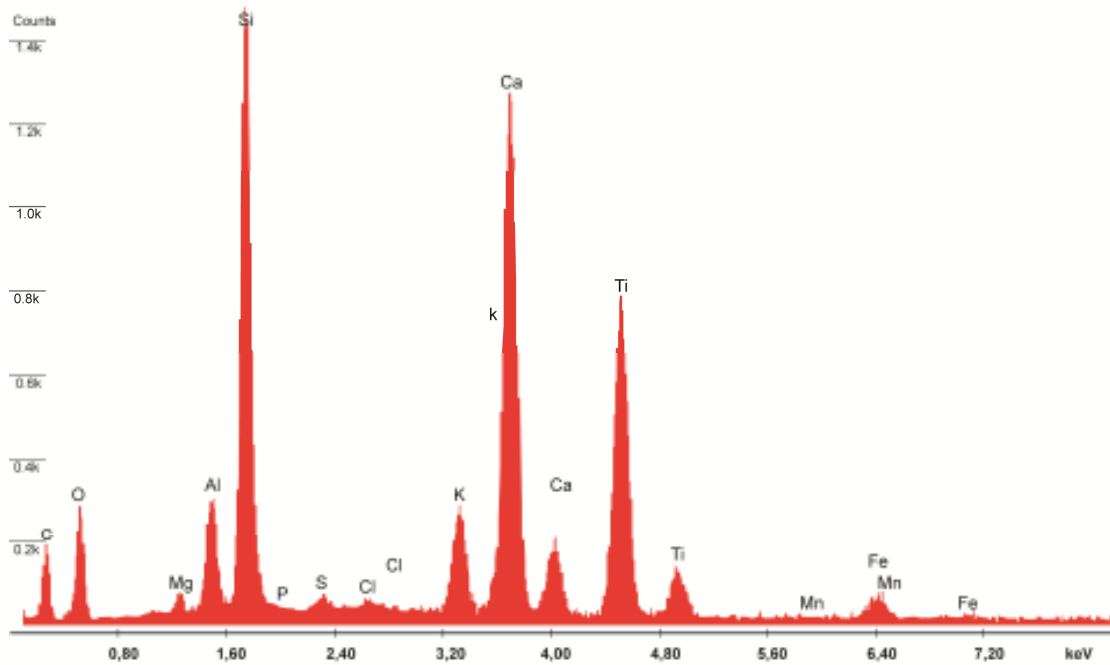


Figura 53 – Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 4

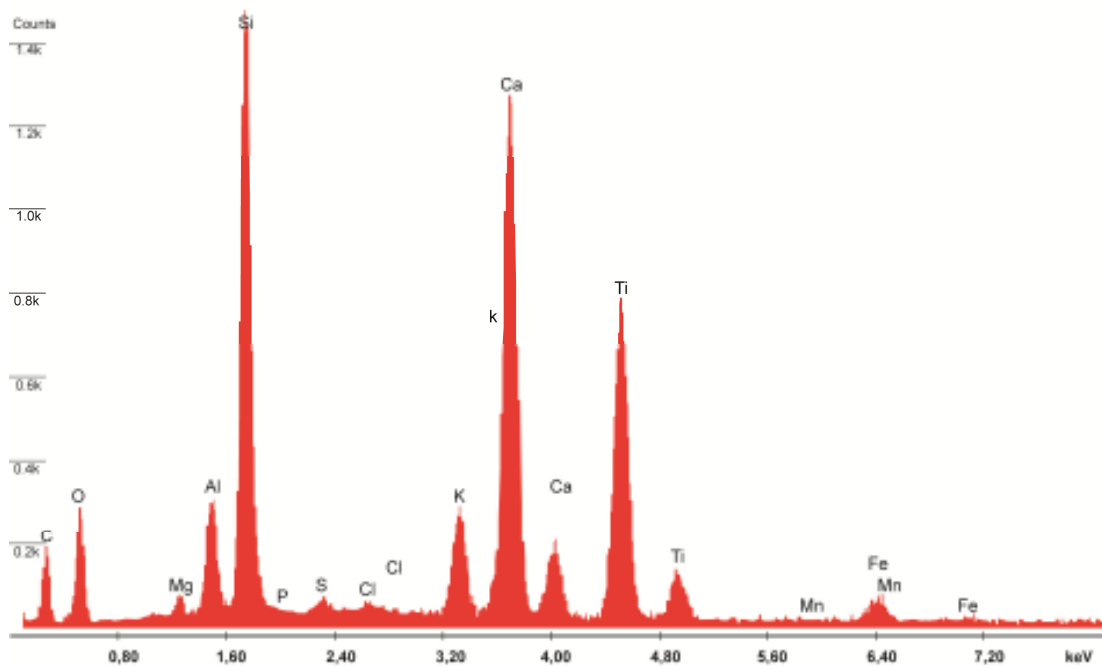


Figura 54 - Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 5

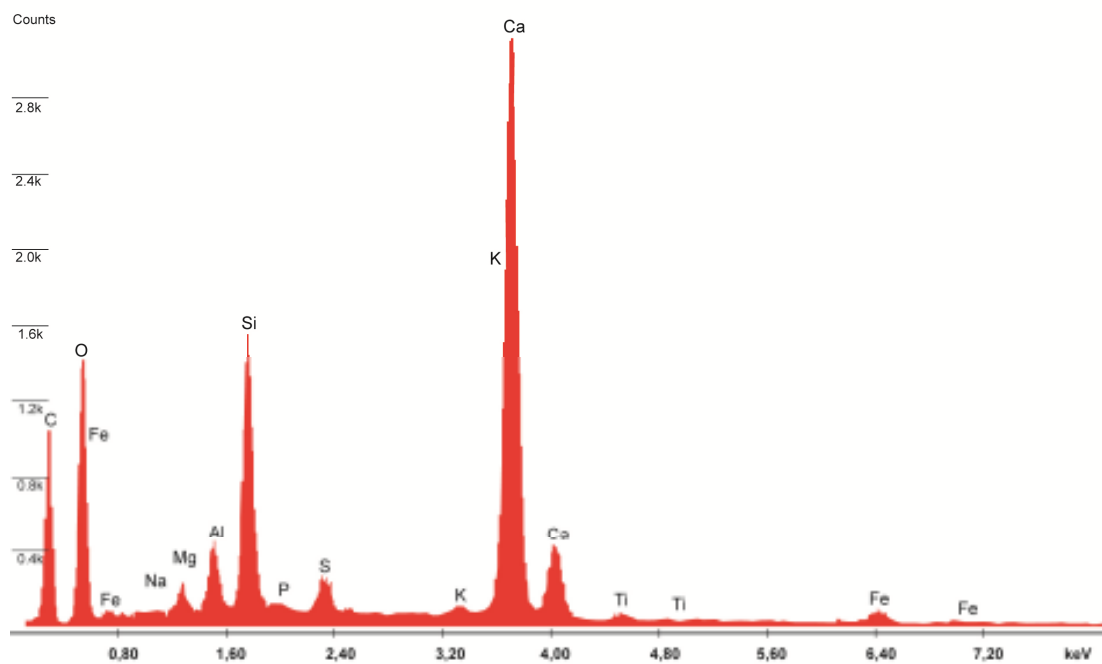


Figura 55 - Espectroscopia por energia dispersiva - Amostra 6

Conforme esperado para a Amostra 1 não foi identificado a presença de titânio, já para as Amostras 2 a 6 foi identificada a presença de tal material.

Avaliando-se semi-quantitativamente os resultados é possível inferir algumas observações: as Amostras 3 e 4, onde foram realizados dupla camada de recobrimento a presença do titânio é identificada de forma mais intensa; A Amostra 3 apresenta maior intensidade de titânio em relação a todas as amostras uma vez que nessa amostras foram realizados duas etapas de recobrimento com Solução  $\alpha$ ; Para a Amostra 4 a intensidade da presença de silício se deve principalmente ao recobrimento de sílica sol-gel realizado na amostra; É possível visualizar que as Amostras 5 e 6 possuem níveis baixos para presença de titânio indicando uma menor presença desse material na superfície da amostra.

Entendendo-se que as avaliações realizadas pela espectroscopia por energia dispersiva concentram-se nas superfícies das amostras, bem como quanto maior a concentração de dióxido de titânio na superfície melhor a característica de auto-limpeza, devido ao contato com água e radiação UV, mostram-se aparentemente mais eficiente as amostras com duas etapas de recobrimento (Amostras 3 e 4). As Amostras 5 e 6 que são típicas dos trabalhos encontrados na literatura referentes à funcionalização de argamassas com dióxido de titânio apresentaram menor quantidade de  $TiO_2$  o que levaria a um menor desempenho das propriedades de superhidrofilicidade fotoinduzida e fotocatalise.

## **7.5 Ensaio de compressão**

As amostras cilíndricas foram submetidas ao ensaio de compressão após idade de 291 dias. Foram avaliados 3 exemplares de cada grupo amostral. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 12 – Resultados dos ensaios de compressão

Amostra	Resistência à compressão (MPa)	Desvio Padrão
1	11,0	0,3
2	9,3	0,3
3	11,7	1,3
4	10,6	3,2
5	16,9	3,2
6	15,1	2,7

Um grupo de amostras que não foi submetido ao processo de secagem ou tratamento térmico e sem funcionalização de dióxido de titânio foi ensaiado e obteve a resistência de aproximadamente 16 MPa.

O tratamento térmico em temperatura de 500°C aos quais as Amostras 1 a 4 foram submetidas possivelmente alterou suas microestruturas prejudicando suas resistências mecânicas. Tal fato pode ser observado comparando-se as resistências obtidas pelas Amostras 1 a 4 em relação às resistências das Amostras 5 e 6 que não foram submetidas ao tratamento térmico citado. A queda na resistência mecânica possui correlação direta com as perdas de massas das amostras apresentadas anteriormente na presente pesquisa.

De acordo com Morales *et al.* (2011) prejuízos na estrutura de amostras de concreto e argamassa podem ser observados quando essas são submetidas a temperaturas próximas à 500°C. Segundo os autores:

- Entre 100 e 500°C – Lascamento, início do processo de desidratação do gel de C-S-H, que se intensifica em 300°C e prossegue até próximo de 400°C;
- 200°C – Idem e retração por perda de água da tobermorita ;
- Entre 300 e 400°C – Redução da água do gel com a formação de silicatos

anidros ocorrendo fissuras superficiais;

- Entre 400 e 500°C – Idem e retração acentuada por desidratação do hidróxido de cálcio;

Para Peng e Huang (2008) a faixa de aquecimento entre 400 e 800°C pode ser considerada como faixa crítica na redução da resistência à compressão de concretos e argamassa tendo em vista as alterações morfológicas que acontecem na pasta de cimento.

Neville (1997) e Hager (2013) também enfatizam que o aumento da temperatura é capaz de provocar tensões residuais nas argamassas uma vez que os constituintes, agregados e pasta de cimento, possuem coeficiente de dilatações diferentes.

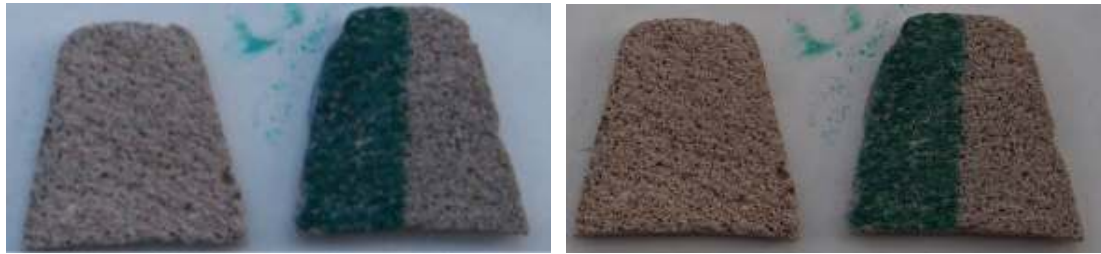
## 7.6 Avaliação qualitativa da auto-limpeza de amostras expostas ao ambiente

Os resultados da exposição às intempéries ambientais podem ser visualizados nas Figuras 56 a 61.



Figura 56 – Comparativo de exposição Amostra 1 (a) início e (b) fim da exposição

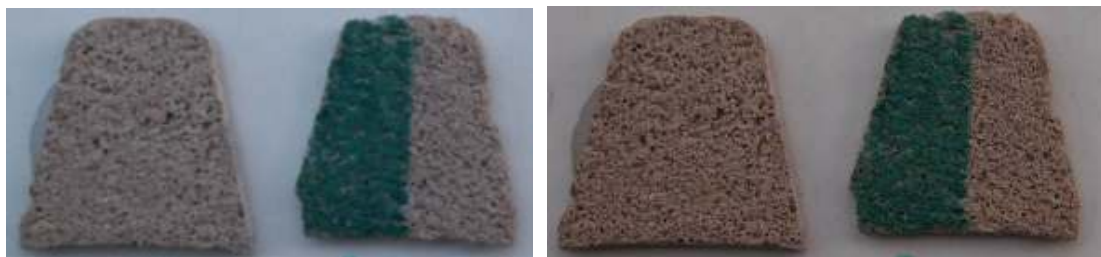




(a)

(b)

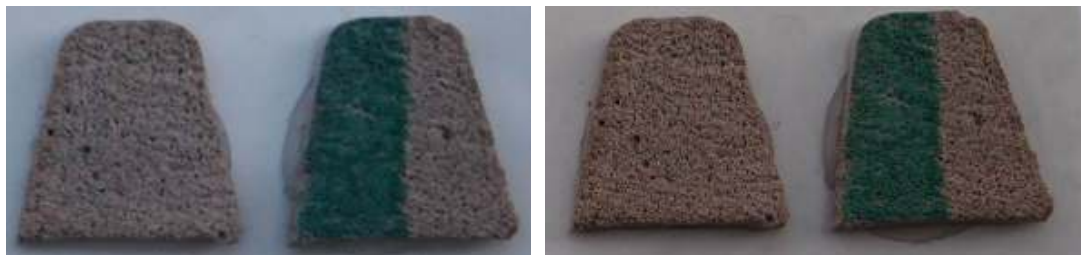
Figura 57 - Comparativo de exposição Amostra 2 (a) início e (b) fim da exposição



(a)

(b)

Figura 58 - Comparativo de exposição Amostra 3 (a) início e (b) fim da exposição



(a)

(b)

Figura 59 - Comparativo de exposição Amostra 4 (a) início e (b) fim da exposição



(a)

(b)

Figura 60 – Comparativo de exposição Amostra 5 (a) início e (b) fim da exposição



(a)

(b)

Figura 61 – Comparativo de exposição Amostra 6 (a) início e (b) fim da exposição

Durante o período de 60 dias as amostras foram sujeitas à incidência de radiação solar, chuvas e ventos. Esperava-se que a tinta depositada fosse degradada bem como diferenças consideráveis em termos de limpeza e sujeidade fossem percebidas. Contudo, não foram identificadas visualmente variações consideráveis entre Amostra 1 e as Amostras 2 a 6.

Tal fato pode estar relacionado aos seguinte fatores:

- Desprendimento dos filmes depositados devido à incidência de fortes chuvas e ventos;
- Cristalização não eficiente dos recobrimentos realizados, bem como possíveis contaminações de átomos do substrato no recobrimento;
- Composição química da tinta difícil de ser degradada pela ação fotocatalítica dos recobrimentos.

Acredita-se contudo que o maior influenciador para a não ocorrência da degradação refere-se prioritariamente à eliminação do recobrimento devido às intempéries ao qual as amostras estiveram sujeitas.

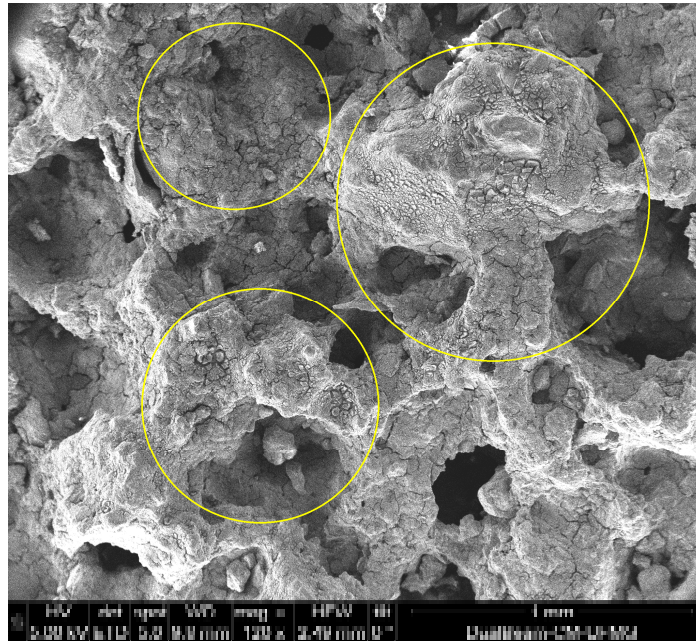


Figura 62 – Micrografia - Amostra 3 - ES – 120x - Previamente à exposição climática

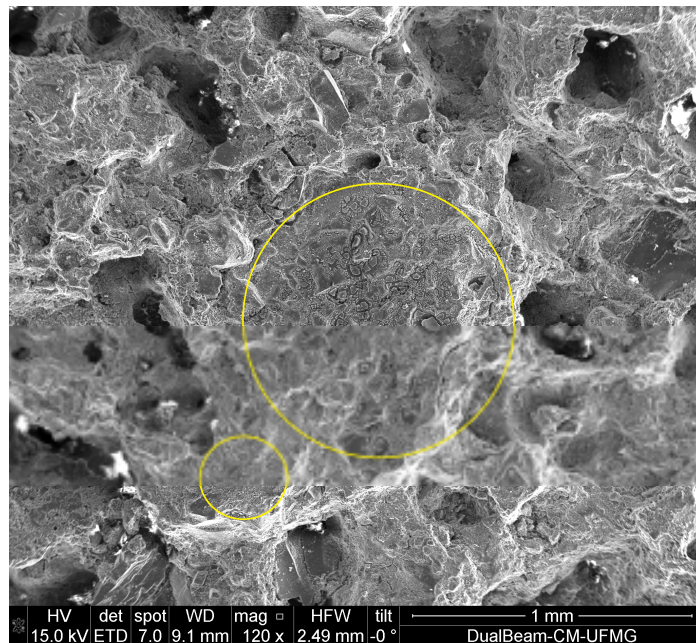


Figura 63 – Micrografia - Amostra 3 - ES – 120x - Posterior à exposição climática

Tal fato fica evidenciado nas Figuras 62 e 63 onde a primeira apresenta uma microscopia da superfície da Amostra 3 antes da exposição e a segunda após a exposição.

As regiões marcadas em amarelo são áreas onde visualmente conseguia-se visualizar a presença dos filmes em ambas microscopias. Observa-se que após a exposição às intempéries a visualização da presença do filme de dióxido de titânio é reduzida.

## 8 CONCLUSÃO

As avaliações referentes aos ganhos e perdas de massas, nas interfaces dos recobrimentos realizados, mostram que tal verificação pode servir como parâmetro para avaliação da eficiência do processo de recobrimento durante sua execução. As etapas de secagem realizadas à temperatura de 100°C mostraram-se eficientes do ponto de vista da eliminação do solvente utilizado na síntetização da Solução  $\alpha$ , da solução de sílica sol-gel e da solução de dispersão do pó de dióxido de titânio cristalizado. Contudo, observa-se em uma amostra perda de massa maior após a etapa de secagem que a massa adicionada (solvente +  $\text{TiO}_2$ ) durante a deposição. Tal fato está possivelmente relacionado à perda de água capilar da amostra. Assim, a realização de secagem prévia, antes qualquer etapa de recobrimento, poderia tornar-se de extrema importância.

O tratamento térmico deve ser abordado sob duas perspectivas: a primeira diz respeito à cristalização dos filmes de dióxido de titânio; a segunda à respeito da influência nas resistências mecânicas das argamassas.

Avaliando-se a eficiência do tratamento térmico para a cristalização dos filmes de dióxido de titânio não pode-se concluir, através dos ensaios de DRX nas amostras funcionalizadas (2 a 6), a presença das fases anatase ou rutilo. Contudo, verifica-se através da avaliação do Pó  $\beta$  0,5 e Pó  $\beta$  24 eficiência do tratamento térmico, uma vez que tais fases são observadas nos resultados do ensaio. Para a Amostra 6 também não fica claro, via DRX, a presença de dióxido de titânio, contudo ensaios prévios do pó mostraram que o mesmo já era cristalino.

De forma geral, os resultados obtidos via DRX mostram apenas conclusivamente a presença da fase  $\text{SiO}_2$  (quartz). Tal fato chama a atenção e leva a conclusão de possíveis mudanças microestruturais nas argamassa e efeito de escala dos difratogramas. Também, a não observação de picos característicos de C-S-H nos resultados de DRX provavelmente está associada à baixa cristalização de tal fase.

As microscopias realizadas para as Amostras 2 a 4 nos mostram efetivamente a presença das camadas de recobrimento. Observa-se, todavia, um grande número de fissuras em todas as amostras e em todas as camadas de recobrimento. Esses por sua vez indicam uma fraca adesão mecânica dos filmes. Mas não é possível concluir se parte das fissuras do filme está prolongando-se pela estrutura da argamassa.

As fissuras ou craquelamentos dos filmes depositados possivelmente estão associados aos seguintes fatores: desprendimento da água da argamassa que durante a saída provocou tensões na parte inferior do filme, tendo em vista a temperatura utilizada no tratamento térmico; aos diferentes coeficientes de dilatações entre argamassa e filme, provocando tensões internas capazes de fissurar as camadas do filme; ou ainda ao excesso de poros e a irregularidade das superfícies das amostras, provocando diferenças nas espessuras dos filmes intensificando as tensões internas geradas durante as etapas de secagem e tratamento térmico à 500°C.

Os resultados obtidos via EDS comprovam a ocorrência e presença do dióxido de titânio na superfície das amostras em maior quantidade para as amostras recobertas com tecnologia sol-gel. Tal fato enfatiza a possível melhor eficiência do processo de recobrimento, avaliando-se as propriedades abordada nessa pesquisa, em relação à amostra onde o dióxido de titânio foi incorporado à massa. Isso se deve ao fato de quanto maior a quantidade de dióxido de titânio exposta à radiação UV melhores serão as condições de realização da fotocatalise e da superhidroflicidade.

A perda de resistência à compressão observada nas amostras onde foram realizados os tratamento térmicos a 500°C se deve às alterações microestruturas geradas pelo aumento de temperatura conforme previsto na literatura.

A observação das fotografias realizadas nas amostras expostas às intempéries não mostra variações consideráveis em termos de sujidade, limpeza e degradação da tinta depositada. Assim, não é possível afirmar a eficiência de fotocatalise das amostras expostas. Acredita-se que a eliminação de parte do

filme de dióxido de titânio tenha ocorrido durante a exposição das amostras devido à forte incidência das intempéries climáticas, prejudicando assim a eficiência da fotocatalise. Também não é possível concluir se o filme depositado apresentou as propriedades desejadas ou se o tempo de exposição, bem como as condições climáticas e níveis de poluição foram insuficientes para tal verificação. Assim, não foi observada, de forma geral, eficiência da auto limpeza prevista nas argamassas funcionalizadas com dióxido de titânio.

## 9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A seguir apresentam-se algumas propostas para trabalhos futuros, que podem ser executadas e realizadas para continuidade da presente pesquisa. Vale ressaltar que o avanço dos métodos e processos descritos nesse estudo possuem relevância do ponto de vista da aplicação do dióxido de titânio na construção civil.

- Avaliar o desempenho dos recobrimentos realizados nesta pesquisa em pasta de cimento (água + cimento) a fim de eliminar ou reduzir os ruídos gerados durante os ensaios realizados pela presença de areia e filler;
- Avaliar o desempenho dos recobrimentos realizados nesta pesquisa em traços com diferentes quantitativos e tipos de agregados para avaliar a interação do filme com os mesmos;
- Realizar deposição do filme através do método *spray-coating* e avaliar sua aderência à argamassa quando em exposição ao intemperismo.
- Realizar novas avaliações semelhantes às desenvolvidas na presente pesquisa contudo com tratamento térmico em temperatura próximas à 400°C como apresentado no trabalho de Aun (2016);
- Ampliar as avaliações realizadas com uso e emprego de novas técnicas de caracterização a fim de validar as estruturas das fases do dióxido de titânio depositado;
- Realizar avaliações efetivas referentes ao potencial fotocatalítico das amostras recobertas com dióxido de titânio em câmaras controladas de radiação UV artificial;



- Desenvolver processo para recobrimento de partículas cristalinas de dióxido de titânio em superfícies de argamassas empregadas em fachadas de edificações, evitando que as argamassas sejam expostas a elevadas temperaturas o que foi comprovadamente prejudicial à sua resistência mecânica e à fissuração do conjunto argamassa + recobrimento;
- Ampliar as aplicações do filme de dióxido de titânio em outras superfícies que também sejam empregadas nas fachadas de edificações, como por exemplo, cerâmicas, granitos, mármore e sobre pinturas;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, Maurício Knack. **Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação de corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação de Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul:2011.97 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211: Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro: ABNT, 1996.
- ATTIA, S. M.; WANG, J. Wu, G.; SHEN J. **Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications**. Journal Materials Science Technology, v. 18, n. 3, p. 211-218, July. 2002.p
- AUN, Diego Pinheiro. **Flexible TiO<sub>2</sub> coating on superelastic NiTi alloys for bioapplications**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016. 143 p.
- LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Antônio Freitas. **Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações**, CETEM, Rio de Janeiro, 2008.
- BIZZO, L. B. P.; SOUZA, A. A. A.; MORENO JÚNIOR, A. L.. **Avaliação da redução de resistência mecânica do concreto em situação de incêndio**. VI Simpósio EPUSP sobre Estruturas de Concreto. São Paulo, 2006.
- BRANDÃO, Frederico Dias. **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. 130 p.
- BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press. Inc., Amsterdam. 1990.
- CASAGRANDE, César Augusto. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2012. 103 p.
- CASAGRANDE, C. A.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L.; JOCHEM, L. F. **Utilização de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em matriz cimentícia como fotocatalisador de óxidos de nitrogênio**. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – Paraná, 2012.
- CHEN, Jun.; KOU, S., POON; Chi-sun. **Hydratation and proprieties of nano- TiO<sub>2</sub> blended cement composites**. Cement and concrete composites, v.34, p. 642-649, 2012.
- CHEN, Jun; POON, Chi-sun. **Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications**. Building and Environment, v. 44 p. 1899–1906, 2009.
- DIAMANTI, M. V.; CURTO, B. D.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. P. **Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO<sub>2</sub>**. Construction and Building Materials, v. 46, p. 167-174, 2013.
- ÉRDOCIA, Félix Anderson Barros. **Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld**. Dissertação de Mestrado em Física: Universidade Federal do Pará. Belém: 2011. 93 p.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. **Superfícies fotocáticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade.** Cerâmica, v. 59, p.620-632, 2013.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos Lopes. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento – Universidade de São Paulo, São Carlos: 2005. 187 p.

FONSECA, Renato Oliveira. **Concretos submetidos a ciclos de temperaturas elevadas. Estudos experimentais em corpos de prova localizados em unidades de produção em uma usina siderúrgica.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória: 2011. 185 p.

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi, **Electrochemical Photolysis of water at semiconductor electrode.** Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong. **Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches.** C. R. Chimie, v.9, p750-760, 2006.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. **TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena.** Surface Science Reports, v 63, n. 12, p 515-582, 2008.

GUO, Ming-Zhi; LING, Tung-Chai; POON, Chi-Sun. **Nano-TiO<sub>2</sub>-based architectural mortar for NO removal and bacteria inactivation: Influence of coating and weathering conditions.** Cement and Concrete Composites, v. 36, p. 101-108, 2013.

HAGER, I. **Behaviour of cement concrete at high temperature.** Bulletin of the Polish Academy of Sciences, v. 61, n. 1, p 1-10, 2013

HIRATSUKA, Renato S.; SANTILLI, Celso V.; PULCINELLI, Sandra H. **O processo sol-gel : uma visão fisico-química.** Química Nova, v. 18, n. 2, 1995.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, Q. W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chem. Rev., v. 95, p. 69-96, 1995.

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 sol-gel route.** Applied Surface Science, v. 603, p 2698-2707, 2009.

HOUMARD, M., NUNES, E. H. M., VASCONCELOS, D. C. L., BERTHOMÉ, G. JOUD, J. –C, LANGLET, M., VASCONCELOS, W. L. **Correlation between sol-gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel.** Applied Surface Science, v. 289, p 218-223, 2014.

HUYANG, G.; PETERMANN, I.; CANNING, J.; NAQSHBANDI, M.; CROSSLEY, M. J. **Characterisation and functionalisation of cold-processed titania sol-gel layers on silica and silicate surfaces.** Optical Material Express, v.2, n.2, 2012.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. **Supplementary cementitious materials.** Cement and Concrete Research, v. 41, p. 1244-1256, 2011

LUI, K. P.; CHONG, K. P.; SINGH, M. P. **Civil infrastructure systems research: Hazard mitigation and intelligent materials systems.** Smart Mater. Struct. v. 3, p. 169-174, 1994.

MALENGREAUX, C. M., TIMMERMANS, A., PIRARD, S. L., LAMBERT, S. D., PIRARD, J. P., POELMAN, D., HEINRICH, B. **Optimized deposition of TiO<sub>2</sub> thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity.** Chemical Engineering Journal, v. 195-196, p. 347-358. 2012.

- MAMANI, Javier Bustamante. **Estrutura e Propriedades de Nanopartículas Preparadas via Sol-Gel**. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009. 200 p.
- MANSUR, Alexandra A. Piscitelli; MANSUR, Herman S.; NASCIMENTO, Otávio L. **Uso de técnicas de caracterização microestrutural na avaliação de patologias na construção civil**. XII COBREAP – Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias. Brasília, 2003.
- MARQUES, José Francisco Zavaglia. **Síntese e Caracterização de sistemas nanoestruturados para fotoeletrocatalise**. Dissertação de Mestrado em Nanociências – CentroUniversitário Franciscano de Santa Maria. Santa Maria, 2014. 67 p.
- MATIOLI, A.; MIAGAVA, J.; GOUVÊA, D. **Modificação da estabilidade dos polimorfos de TiO<sub>2</sub> nanométrico pelo excesso de superfície de SnO<sub>2</sub>**. Cerâmica, 58, p. 53-57, 2012.
- MEHTA, Povindar K.; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais**. 3ª Edição, São Paulo: IBRACON. 2008.
- MELDE, Brian J; JOHNSON, Brandy J; CHARLES, Paul T. **Mesoporous Silicate Materials in Sensing**. Sensors, v. 8, n. 8, p 5202-5228, 2008.
- MELO, João Victor Staub. **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. 211 p.
- MILLS, Andrew; WANG, Jishun. **Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO<sub>2</sub>: a ambiguous system?** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 127, p 123-134, 1999.
- MONTE, Paulo Jorge Ribeiro. **Produção e caracterização de nanopós fosforescentes dopados com íons de terras raras**. Tese de Doutorado em Física – Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2009.
- MORALES, Gilson; CAMPOS, Alessandro; FAGANELLO, Adriana M. Patriota. **A ação do fogo sobre os componentes do concreto**. Semina: Ciência Exatas e Tecnológicas, v. 32, n. 1, p 47-55, 2011.
- MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. **Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Dopados com Nitrogênio: Comparação das Atividades Fotocatalíticas de Materiais Obtidos Através de Diferentes Técnicas**. Química Nova, Junho, 2012.
- MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**. Química Nova, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- NASCENTE, P. A. P. **Caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons**. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão – SP. 2010.
- NEVILLE, Adam M. **Propriedades do Concreto**. 2ª Edição. São Paulo: Editora PINI, 1997
- NOGUEIRA, Raquel F. P., JARDIM, Wilson F. A. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Química Nova, v.21, p. 69-72, 1998.
- PAEZ, L. R., MATOUSEK, J. **Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>-MnO sol-gel layers on glass**. Ceramics, v. 50, n. 1, p. 39-43, 2006.
- PARAMÉS, João, BRITO, Jorge de. **Self-cleaning nanotechnologic construction materials**. Teoria e prática na Engenharia Civil, v.15, p.55-62, 2010.

PARK, J. K., KIM, H. K. **Preparation and Characterization of Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Film**. Bulletin of the Korean Chemical Society. v. 23, n. 5, p. 745-749, 2002.

PASCOALI, Suzy. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO<sub>2</sub> depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC**. Tesde de Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2007.

PAULINO, Priscila Nogueira. **Fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> para geração de produtos de alto teor energético**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: 2011. 83 p.

PAZ, Diego Silva. **Síntese e caracterização do composto TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2012. 91 p.

PENG, Gai-Fei; HUANG, ZZhi-Shan. **Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures**. Construction and Building Materials, n.22, p.593-599, 2008.

PEREIRA, Miguel A. C.; JALALI, Said; TORGAL, Fernando Pacheco. **Capacidade de auto-limpeza de argamassa contendo dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**. Congresso Português de Argamassas de Construção. Lisboa, Portugal. 2010.

PERMPOON, S.; FALLET, M.; BERTHOMÉ, G.; BAROUX, B.; JOUD, J. C.; LANGLET, M. **Photo-Induced Hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique**. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 35 p 127-136, 2005.

POKMANEE, Pusit; PHANICHPHANT, Sukon. **Titanium dioxide poder prepared by a sol-gel method**. Journal of Ceramic Processing Research. v.10, n. 2, p.167-170, 2009.

QUAGLIARINI, E., BONDIOLI, F., GOFFREDO, G. B., CORDONI, C., MUNAFO, P. **Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> nanoparticles for limestone**. Construction and Building Materials, v. 37, p. 51, 2012.

RAJ, K. Joseph Antony; VISWANATHAN, B. **Effect of surface area, pore volume and particle size pf P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile**. Indian Journal of CHemistry, v. 48A, p. 1378-1382, 2009.

RAMIREZ, A. M., DEMEESTERE, K., BELIE, N., MÄTYLÄ, T., LEVÄNEN, E. **Titanium dioxide coated cementitious materials for air purification purpose: Preparation, characterization and toluene removal potential**. Building and Enviroment, v. 45, p. 832-838, 2010.

RESENDE, Susana Fátima. **Sítense de materiais compósitos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> via sol-gel para adsorção de água**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2014. 115 p.

SANTOS, Dayse lara dos. **Sois, géis e vidros de sílica obtidos pelo processo sol-gel**. Tese de Doutorado em Ciências Física Aplicada – Universidade de São Carlos. São Carlos: 1987. 186 p.

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

SCARPATO, Maurício. **Obtenção e caracterização de vidrados de TiO<sub>2</sub> com atividade fotocatalítica**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais – Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma: 2013.

SCHMIDT, H. **Chemistry of material preparation by the sol-gel process.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 100, p.51-64, 1988.

SENTANIN, Franciani Cassia. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO<sub>2</sub>:Sb pelo processo sol-gel.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Univerisdade de São Paulo. São Carlos: 2008. 87 p.

SHAN, Ang Ying.; GHAZI, Tinia Idaty Mohd; RASHID, Suraya Abdul. **A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review.** Applied Catalysis A: General. Elsevier, v. 389, p. 1-8, 2010.

SILVA NETO, João Trajano. **Propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de TiO<sub>2</sub> produzidos pelo processo sol-gel.** Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte – Minas Gerais: 2013. 99p.

SILVA, Janaina Salustio. **Estudo de concretos de diferentes resistências à compressão submetidos a altas temperaturas sem e com incorporação de firbas de politereftalato de etileno (PET).** Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil –Universidade Federal de Rio Grande do Norte. Natal, 2010. 148 p.

SIMÊNCIO, Éder Cícero Adão. **Preparação e caracterização de filmes sinos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Zr.** Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009. 66 p.

SMITS, M., CHAN, C. K., TYTGAT, T., CRAYE, B., COSTARRAMONE, N., LACOMBE, S., LENAERTS, S. **Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxed coated cementitious materials.** Chemical Engineering Journal, v. 222, p. 411-418, 2013.


STROPA, Jusinei Meireles. **Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO<sub>2</sub> suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida.** Dissertação de Mestrado em Química –Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2013. 114 p.

WANG, R, HASHIMOTO, K, FUJISHIMA, A, CHIKUNI, M, KOJIMA, E, KITAMURA, A, SHIMOHIGOSHI, M, WATANABE, T. **Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces.** Adv. Mater.,v.10, p. 135-138, 1998.

WONG, J. K. W.; LI, H.; WANG, S. W. **Intelligent building research: A review.** Automation in Construction. v. 14, n. 1, p.143-159, 2005.

XU, N., SHI, Z., FAN, Y., DONG, J., SHI, J. HU, M. Z. C. **Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.38, n.2, p. 373-379, 1999.

## APÊNDICE 1 – CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO CPIPE 40 CRH

<b>FABRICA: Santa Luzia</b> <b>MARCA: CAMPEÃO</b>  <b>CRH BRASIL</b> <b>BOLETIM DE ANÁLISES DE CIMENTO DG-26</b>		<b>CPIPE-40</b> <b>(NBR 11578/JUL91 / EB 2138)</b>			
ENSAIOS QUÍMICOS					
ENSAIOS		NBR Nº	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO NORMA NBR 11578/91 - EB 2138
Perda ao Fogo - PF		NM18/04	%	3,69	≤ 6,5
Cl (Clareto)		N/A	%	-	-
Anidrido Sulfúrico - SO <sub>3</sub>		-	%	3,63	≤ 4,0
Resíduo Insolúvel - RI		NM22/04	%	0,64	≤ 2,5
Óxido de Cálcio Livre - CaO(Livre)		NM13/04	%	0,72	não aplicável
Óxido de Magnésio - MgO		-	%	1,96	≤ 6,5
ENSAIOS FÍSICOS E MECÂNICOS					
ENSAIOS		NBR Nº	UNIDADE	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÃO NORMA NBR 11578/91
Área Específica (Blaine)		NM76/98	cm <sup>2</sup> /g	5088	≥ 2800
Massa Específica		NM23/01	g/cm <sup>3</sup>	3,09	não aplicável
Densidade Aparente		-	g/cm <sup>3</sup>	-	não aplicável
Finura - Resíduo na Peneira de 0,075mm (#200)		11579/91	%	0,23	≤ 10,0
Finura - Resíduo na Peneira de 0,044mm (#325)		12826/93	%	0,95	não aplicável
Água da Pasta de Consistência Normal		NM43/03	%	31,1	não aplicável
Início de Pega		NM65/03	h:min	2:25	≥ 01:00
Fim de Pega		NM65/03	h:min	-	≤ 10:00
Expansibilidade de Le Chatelier - a Quente		11582/91	mm	0,00	≤ 5
RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO (MPa) - NBR 7215/96					
Idade (Dias)	Média	Desvio	ESPECIFICAÇÃO NORMA NBR 11578/91		
1	21,0	1,64	não aplicável		
3	31,6	1,46	≥ 15,0 MPa		
7	40,7	1,73	≥ 25,0 MPa		
28	51,4	1,26	≥ 40,0 MPa		

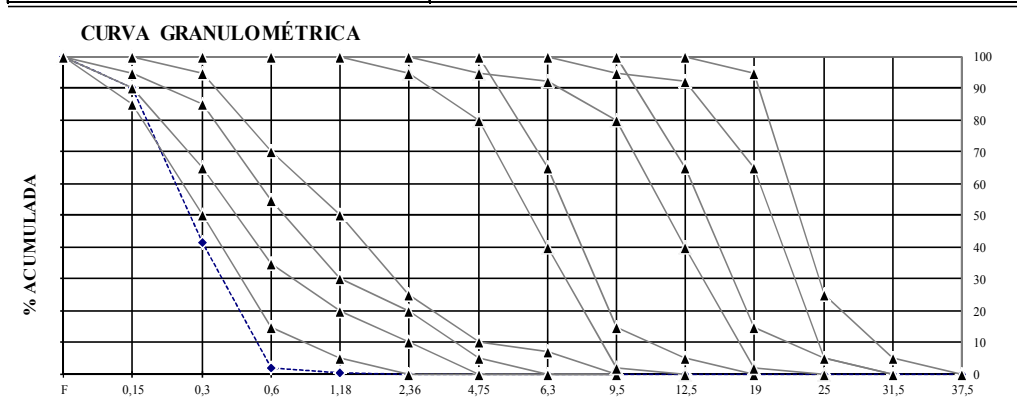
## APENDICE 2 – CARACTERIZAÇÃO DE AREIA NATURAL

	ENSAIO DE AGREGADOS	
--	---------------------	--

<b>MATERIAL:</b>	AREIA NATURAL FINA	<b>CARACT.:</b>	-
<b>PROCEDÊNCIA:</b>	SAARA DRAGAGEM LTDA - ME	<b>DATA ENSAIO</b>	13/04/16

ENSAIOS			
MASSA ESPECÍFICA	MASSA UNITÁRIA	MATERIAL PULVERULENTO	
Massa Esp. Seca:	-	M. Unit. Seca:	-

GRANULOMETRIA			
PENEIRAS (mm)	PESO RETIDO (g)	%RETIDA	%ACUMULADA
76	0		0%
64	0		0%
50	0		0%
38	0		0%
32	0		0%
25	0		0%
19	0		0%
12,5	0		0%
9,5	0		0%
6,3	0		0%
4,8	0		0%
2,4	0	0,0%	0%
1,2	1	0,2%	0%
0,6	9	1,8%	2%
0,3	198	39,6%	42%
0,15	243	48,6%	90%
<b>FUNDO</b>	49	9,8%	<b>100%</b>
<b>TOTAL:</b>	<b>500</b>	<b>100%</b>	
<b>MÓDULO DE FINURA:</b>	<b>1,34</b>	<b>DIMENSÃO MÁXIMA:</b>	<b>0,6</b>



Observações:	
ENCARREGADO LAB.:	ENGº RESPONSÁVEL:



### APENDICE 3 – CARACTERIZAÇÃO DO FÍLER

Identificação	Análise granulométrica (% retido acumulado)			
	Peneiras			
	# 100	# 200	# 325	# 400
Amostra 1	-	30,9	61,33	69,56