ANA PAULA WERLE

VIDA ÚTIL DE REVESTIMENTO FRIO E AUTOLIMPANTE

São Paulo

2015

ANA PAULA WERLE

VIDA ÚTIL DE REVESTIMENTO FRIO E AUTOLIMPANTE

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências**

**São Paulo
2015**

ANA PAULA WERLE

VIDA ÚTIL DE REVESTIMENTO FRIO E AUTOLIMPANTE

**Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Doutor em Ciências**

**Área de Concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana**

**Orientador:
Prof. Dr. Vanderley Moacyr John
Co-Orientadora:
Prof. Dra. Kai Loh**

São Paulo

2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

WERLE, ANA PAULA

Vida útil de revestimento frio autolimpante / A. P. WERLE -- versão corr.
- São Paulo, 2015.
272 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Fotocatálise 2.Envelhecimento (Revestimento) 3.Revestimento de Superfícies (Durabilidade; manutenção) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Aos meus amados pais Iva (in memoriam) e Claudio

A meu querido irmão Luis Eduardo

Ao amor da minha vida, meu esposo, Caio Matzenbacher

AGRADECIMENTOS

Ah minha nossa Senhora, meu Jesus Cristinho, meu bom Deus - muito obrigada por estarem sempre presentes!

E chegou a hora da entrega final, que jornada! As lágrimas já chegaram e aquele filme retrospectivo passa na minha cabeça. Quantas situações, ideias e pessoas envolvidas, a lista é grande, então vamos lá:

Agradeço muito ao meu marido Caio pelo apoio em tudo! Pelos finais de semana construindo equipamentos, ajudando na realização de ensaios e revisando o texto final. Obrigada pelo mimo, incentivo, PACIÊNCIA e até pelos puxões de orelha! Olha, se isso não é amor...Obrigada por me amar tanto assim! Eu te amo muito também!

Quero registrar aqui o meu carinho à minha família, minha mãe, Iva (in memoriam) que vibrou e chorou junto comigo no dia em que soubemos que eu havia sido aceita para participar do programa de doutorado na USP. Ao meu pai Claudio e irmão Luis Eduardo que continuam vibrando e apoiando as minhas escolhas. Vocês são tudo pra mim!

Agradeço pela torcida e apoio da família: Tia Vivi, Morgana, Felipe, Dudu, Bê, Ivan, Márcia, Carla, André, e Vó Gilda, amo todos vocês!

Ao meu orientador, prof. Vanderley, por ter apoiado e respeitado minhas decisões. Agradeço pela forma com que conduziu o trabalho, especialmente pelos momentos em que me instigou a sair da minha zona de conforto, em diferentes situações, obrigada!

À minha co-orientadora, prof^a Kai, muito obrigada pela paciência e seriedade em todos os momentos de discussão e revisão do trabalho.

Aos professores Antônio Figueiredo, Maria Alba e Rafael. Muito obrigada pelos ensinamentos em sala de aula e conversas de corredor.

Às amigas Eliane e Kátia, vocês são muito mais que colegas e sabem disso! Obrigada por tudo! Aos colegas e amigos Vanessa, Lidiane, Marylinda, Juliana, Isabela, Markus, Bruno, Rui, Cesar, pelas conversas e ajuda no decorrer do trabalho.

À Marcia Shirakawa por me apresentar o mundo microbiológico que cresce em nossos revestimentos.

Um agradecimento especial à minha querida estagiária Larissa, pelo seu empenho e dedicação com todas as atividades propostas.

Ao professor Douglas Gouvêa por toda a ajuda com a interpretação dos ensaios de caracterização do TiO₂.

À Engracia, muito obrigada, pelo carinho, conselhos e ajuda com os trâmites financeiros que surgiram ao longo do trabalho.

Aos funcionários e colaboradores do laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência – LME e Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT, obrigada pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

À querida Liz que fez maravilhas com as análises de MEV, muito obrigada.

Aos colegas do Laboratório de Processamento Cerâmico (LPC): Joice, Silvio e Alex, obrigada pela disponibilidade para me ajudar na realização de ensaios.

Um obrigada especial ao Laboratório do Instituto de Química, à Dra. Michele Lemos de Souza e ao Prof. Dr. Rômulo Ando pelo carinho e respeito com que me receberam no laboratório para a realização de ensaios de degradação de corante.

Registro aqui um agradecimento especial ao Instituto Oceanográfico - Base de Ubatuba na pessoa do Sr. Manoel e à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP (Pirassununga) na pessoa do prof. Holmer Savastano Junior que colaboraram com disponibilidade e manutenção dos sítios de envelhecimento.

Ao professor Racine Tadeu Araújo Prado pela gentileza em ceder espaço e equipamento para as medidas de UV-VIS.

Gostaria de agradecer à equipe da Coordenação de Administração do CEMADEN – MCTI, da qual faço parte deste outubro de 2014. Um muito obrigada aos colegas que me apoiaram, incentivaram e seguraram as pontas nesta reta final. Aos Coordenadores, Danilo Fernandes, Andréia Silva e Maurício Prado, em especial, obrigada pela compreensão e colaboração.

Agradeço à oportunidade do estágio realizado no Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), especificamente ao Heat Island Group, no qual tive o privilégio de experimentar ainda o mundo das superfícies frias.

Agradeço à Capes e à FAPESP (Processo Fapesp nº 2011/22785-4) pelo suporte financeiro à realização do estudo.

Às empresas Infibra pelas placas de fibrocimento cedidas para o trabalho e Dow, Dupont, Arkema, Akzo Nobel, Tégula, Eternit, Saint-Gobain, BASF, GBC Brasil e CBCS, empresas e instituições participantes do Consórcio Brasileiro de Superfícies Frias – CBSF, obrigada pela oportunidade de trabalhar com vocês.

“A verdadeira viagem de descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”. (Marcel Proust)

RESUMO

WERLE, A. P. **Vida útil de revestimento frio autolimpante**. 2015. 272f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Considerando aspectos relacionados ao conforto térmico nas edificações e redução da demanda de energia para resfriamento, a utilização de revestimentos frios (que refletem boa parcela da radiação solar recebida e emitem calor) no envelope construtivo pode ser uma alternativa viável para alcançar estas condições. No entanto, a sua durabilidade é o caminho crítico. O presente estudo tem o objetivo de determinar a durabilidade de revestimento multifuncional que reúne as propriedades: fria e autolimpante. Para alcançar esta meta foi formulado um revestimento cimentício monocamada, com e sem a adição de pigmento, ambos com elevada refletância solar e emissividade iniciais. Para manter a refletância ao longo do tempo foi realizada a aplicação de TiO_2 anatásio aos revestimentos de duas formas, na primeira as partículas foram adicionadas à matriz cimentícia, enquanto na segunda foram aplicadas superficialmente como pós-tratamento. A exposição à radiação UV proporciona a fotoativação do anatásio que possui capacidade de oxidação da matéria orgânica e alteração do ângulo de contato entre a água e a superfície, facilitando o arraste das sujidades quando esta é molhada tornando-a autolimpante. A manutenção das propriedades frias e a permanência das partículas de TiO_2 sobre a superfície foram avaliadas após 6 e 12 meses de exposição natural em estações localizadas nas cidades de Ubatuba, Pirassununga e São Paulo. Após o envelhecimento observou-se a influência determinante das características dos sítios de exposição no comportamento dos materiais. Dentre as formas de aplicação do anatásio verificou-se uma melhora sutil no desempenho dos revestimentos com adição de TiO_2 à matriz cimentícia em relação à aplicação superficial do pós-tratamento. O processo de lixiviação observado em ambos os revestimentos expôs as partículas encapsuladas na argamassa com adição de TiO_2 , enquanto no pós-tratamento houve a remoção da camada superficial de anatásio. Por esse motivo o revestimento com adição apresentou interação com a radiação UV e material a ser degradado por mais tempo. Entretanto os resultados sugeriram que o tempo de exposição foi insuficiente para afirmar este comportamento, pois os resultados são próximos entre si.

Palavras-chave: Desempenho, Envelhecimento natural, Fotocatálise, revestimento frio, refletância, manutenção, superfícies.

ABSTRACT

WERLE, A. P. **Life cycle of self-cleaning cool coating**. 2015. 272f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Considering aspects related to the indoor thermal comfort in buildings and reducing energy demand for cooling, the use of cool coatings (have high reflectance and emittance of solar radiation) can be a reasonable alternative to achieve these conditions. However, its durability is the critical path. This study aims to measure the durability of multifunctional coating that combines cool and self-cleaning properties. To attain this goal a single-layer cement coating was formulated, with and without pigment added, both with high initial reflectance and emissivity. To maintain these properties over time a coating of TiO₂ in crystalline form of anatase was applied to the coating in two ways: in the first way, the particles were mixed to the cementitious layer, and in the second, they were applied superficially as a post-treatment layer. The exposure to UV radiation provides the photoactivation of anatase, activating the oxidation of organic matter and altering the contact angle between water and surface, facilitating the drag of dirt when wet making it self-cleaning. The performance of cool properties and the permanence of TiO₂ particles on the surface were evaluated at 6 and 12 months of natural exposure in Ubatuba, Pirassununga and São Paulo. After aging the determinant influence of the sites' exposure characteristics in the materials performances was observed. A small tendency of improved performance with TiO₂ added to the cement layer was verified. In addition, it was noted that these coatings presented higher durability in comparison to the post-treatment layer due to the leaching process, which exposes encapsulated particles in the cementitious mix, providing longer interaction with UV radiation and the organic matter to be degraded. On the other hand leaching caused the partial removal of anatase in the post-treated surfaces. Despite better performance of the TiO₂ added coating, the exposure time was insufficient to affirm this behavior because the results are too close to each other.

Keywords: Performance, natural aging, photocatalysis, cool coatings, reflectance, cool surfaces.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE

Figura 2.1 – Metodologia de avaliação adaptada da norma ISO 15686.....	40
Figura 2.2 - Comparação das refletâncias entre telhas de concreto pintadas com pigmentos comuns e frios de cores equivalentes (AKBARI et al., 2006).....	45
Figura 2.3 – Flor de Lótus. (a) Imagem macroscópica; (b) Imagem microscópica da folha. ..	48
Figura 2.4 - Processo da fotocatalise. Adaptada de: Scientific American (julho – 2008).....	50
Figura 2.5 – Expectativa de Desempenho x Tempo de superfícies comuns e superfície com propriedade autolimpante. (Fonte: Ana Paula Werle)	51
Figura 2.6 - Templo Dives in Misericórdia.	58

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS

Figura 3.1 –Difrações de raios X obtidas para TiO_2 P25, US NANO, Millenium e LPC.....	72
Figura 3.2 – Espectroscopia Raman das amostras de TiO_2 em pó.	74
Figura 3.3 – FTIR – DRIFT das amostras de TiO_2	75
Figura 3.4 – Resultados de termogravimetria. (a) TG e DTG para amostras Millenium e US NANO; (b) TG e DTG para amostras P25 e LPC.....	76
Figura 3.5 - Mobilidade eletroforética das amostras de TiO_2 em meio ácido e básico.	78
Figura 3.6 – Distribuição granulométrica de partículas de TiO_2	81
Figura 3.7 – MEV amostra TiO_2 P25 (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000x.	82
Figura 3.8 - MEV amostra de TiO_2 Millenium (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000	82
Figura 3.9 - MEV amostra TiO_2 US NANO (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000x.	83
Figura 3.10 - MET amostra TiO_2 LPC (MIAGAVA, 2015)	83

CAPÍTULO 4 - DEGRADAÇÃO DE CORANTES COM DIFERENTES TiO_2 EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Figura 4.1 – Vista interna da câmara de MDF revestida com melamina branca, ventilada com fonte de radiação UV.....	92
--	----

Figura 4.2– Espectroscopia Raman das pastas cimentícias com 0 e 5% de TiO ₂	93
Figura 4.3 – Corpo de prova com adição de 0% de TiO ₂ . (a) MEV; (b) Espectro com EDS..	94
Figura 4.4– Corpo de prova com adição de 5% de TiO ₂ Millenium. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.....	95
Figura 4.5– Corpo de prova com adição de 5% de TiO ₂ P25. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.....	95
Figura 4.6 – Corpo de prova com adição de 5% de TiO ₂ US NANO. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.....	95
Figura 4.7– Percentual de absorbância dos corpos de prova cimentícios sem corante. (a) Corpos de prova com 5% de TiO ₂ . (b) Corpos de prova com 30% de TiO ₂	96
Figura 4.8 – Avaliação visual da degradação de corante vermelho do congo. (a) 0% de TiO ₂ ; (b) 5% de TiO ₂ Millenium; (c) 5% de TiO ₂ P25; (d) 5% de TiO ₂ US NANO;	97
Figura 4.9 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 0% de TiO ₂ ao longo do período de exposição.	98
Figura 4.10 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO ₂ Millenium ao longo do período de exposição.....	98
Figura 4.11 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO ₂ P25 ao longo do período de exposição.	99
Figura 4.12 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO ₂ US NANO ao longo do período de exposição.....	99
Figura 4.13 – Absorbância relativa das pastas com 0, 5 e 30% de TiO ₂ ao longo do período de exposição à radiação UV.	101
Figura 4.14 – Absorbância do corante vermelho do congo após 300 minutos de exposição. (a) Pastas com adição de 5% de TiO ₂ ; (b) Pastas com adição de 30% de TiO ₂	102

CAPÍTULO 5 - ELABORAÇÃO DE REVESTIMENTO FRIO AUTOLIMPANTE COM TiO₂ P25

Figura 5.1– Distribuição granulométrica dos insumos utilizados no revestimento.....	109
Figura 5.2 – Impermeabilização das laterais do substrato padrão. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal.	111
Figura 5.3 - Sequência de aplicação da argamassa sobre substrato de fibrocimento. (a) Placas de fibrocimento no gabarito de moldagem; (b) Placas umedecidas; (c) Colocação da argamassa sobre substrato; (d) Distribuição sobre o substrato; (e) Regularização da superfície em mesa vibratória.....	114

Figura 5.4 - Aplicação de pós-tratamento sobre revestimentos. (a) Utilização de jato pressurizado; (b) Esquema das camadas aplicadas sobre o revestimento.	115
Figura 5.5 – Área (6,25cm ²) mapeada em microscópio óptico digital.	115
Figura 5.6 – Localização das amostras ensaiadas com MEV e EDS.	116
Figura 5.7 – Pontos de medida realizados no UV-VIS-NIR.	117
Figura 5.8 – Pontos de medida de refletância.....	117
Figura 5.9 – Pontos de medida de emissividade.....	118
Figura 5.10 – Gráfico CIE L* a* b* (L = variação entre preto e branco, a = variação entre vermelho e verde, b = variação entre amarelo e azul).	118
Figura 5.11 - Aparência do revestimento referência branco. (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.	119
Figura 5.12 - Aparência do revestimento branco com adição de TiO ₂ . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.	119
Figura 5.13 - Aparência do revestimento branco com pós-tratamento com TiO ₂ . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.....	120
Figura 5.14 - Aparência do revestimento referência amarelo. (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.	120
Figura 5.15 - Aparência do revestimento amarelo com adição de TiO ₂ . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.	120
Figura 5.16 - Aparência do revestimento branco com pós-tratamento com TiO ₂ . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.....	121
Figura 5.17 - Revestimento branco referência (0% TiO ₂). (a) Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; (b) Mapeamento da área total por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície.	122
Figura 5.18- Revestimento branco referência. (a) EDS do ponto 1 indicando Si e O; (b) EDS do ponto 2 indicando Ca e O (baixo teor de Mg e Si); (c) EDS do ponto 3 indicando Ca e O (baixo teor de Mg, Si e Al); (d) EDS do ponto 4 indicando Si, Ca e O (baixo teor de Mg)..	123
Figura 5.19 - Revestimento branco com adição de TiO ₂ . (a) Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; (b) Mapeamento da área total por EDS:	

Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície.	124
Figura 5.20 - Revestimento Branco com adição de TiO ₂ . (a) EDS do ponto 1 indicando Ca e O (Mg e Si provêm das partículas sobre o grão); (b) EDS do ponto 2 indicando Si e O;.....	124
Figura 5.21 - Revestimento branco com adição de TiO ₂ . (a) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal; (b) Mapeamento por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.	125
Figura 5.22 - Revestimento branco com pós-tratamento de TiO ₂ . (a) Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; (b) Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo;	125
Figura 5.23 - Revestimento Branco com pós-tratamento de TiO ₂ . (c) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 3,4mm de espessura; (d) Mapeamento da área transversal por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.	126
Figura 5.24 - Revestimento Amarelo referência (0% TiO ₂); (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área total por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície. Detalhe da área rugosa (sem a "cobertura" de Ca); (d) Imagem de elétrons retroespalhados da área rugosa, sem "cobertura" de Ca. Números 1 e 2 indicam pontos de microanálise por EDS; (e) Espectro de EDS da área 1 indicando Ca e O (baixo teor de Si, Mg, S, Al e Ti); (f) Espectro de EDS do ponto 2 indicando Ca e O (baixo teor de Si e Mg).....	127
Figura 5.25 - Revestimento amarelo com adição de TiO ₂ . (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície. Detalhe de área mais lisa, indicando "cobertura" de Ca e área mais rugosa (sem cobertura); (d) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície. Números 1 a 4 indicam pontos de microanálise por EDS.....	128
Figura 5.26- Revestimento amarelo com adição de TiO ₂ . (a) Espectro de EDS da área 1 (baixo teor de Si, Mg, S e Ti); (b) Espectro de EDS do ponto 2 (baixo teor de Si, Mg e Ti); (c) Espectro de EDS do ponto 3 (baixo teor de Si); (d) Espectro de EDS do ponto 4 indicando Si e O;	129
Figura 5.27 - Revestimento amarelo com adição de TiO ₂ . (a) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 3 mm de espessura; (b) Mapeamento por EDS do elemento Ti (amarelo).....	129

Figura 5.28 - Revestimento Amarelo com pós-tratamento; (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 4,3mm de espessura; (d) Espectro por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.....	130
Figura 5.29 - Resultados de Refletância.....	131
Figura 5.30 – Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” no percentual de refletância. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.	132
Figura 5.31 – Percentual de refletância dos revestimentos brancos em todo o espectro solar. (a) Revestimento referência (sem TiO ₂); (b) Revestimento com Adição de TiO ₂ à mistura; (c) Revestimento com aplicação de pós-tratamento com TiO ₂	133
Figura 5.32 – Percentual de refletância dos revestimentos amarelos em todo o espectro solar. (a) Revestimento referência (sem TiO ₂); (b) Revestimento com Adição de TiO ₂ à mistura; (c) Revestimento com aplicação de pós-tratamento com TiO ₂	134
Figura 5.33 - Comparação da refletância entre todos os revestimentos testados com o substrato padrão (fibrocimento) para todo o espectro solar.	135
Figura 5.34 - Detalhe da refletância de cada tipo de revestimentos nas regiões UV e Visível do espectro solar.	136
Figura 5.35 – Resultados de emissividade.	137
Figura 5.36 - Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” na emissividade. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.	137
Figura 5.37– Resultados de luminosidade (L).....	139
Figura 5.38 - Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” na luminosidade. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.	139

CAPÍTULO 6 - AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PELA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Figura 6.1 – Aplicação de corante. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.	148
Figura 6.2 - Corpos de prova brancos de referência (Sem TiO ₂) com corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	150

Figura 6.3 - Corpos de prova brancos com adição de TiO_2 à mistura e corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	150
Figura 6.4 - Corpos de prova brancos de com pós-tratamento de TiO_2 e corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	151
Figura 6.5 - Corpos de prova amarelos de referência (Sem TiO_2) com azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	151
Figura 6.6 - Corpos de prova amarelos com adição de TiO_2 à mistura cimentícia e azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	152
Figura 6.7 - Corpos de prova amarelos com pós-tratamento de TiO_2 e azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.....	152
Figura 6.8 – Alteração da refletância ao longo do ensaio de degradação de azul de metileno nos revestimentos brancos e amarelos.....	154
Figura 6.9 - Alteração da luminosidade (L) ao longo do ensaio de degradação de azul de metileno nos revestimentos brancos e amarelos.....	156

CAPÍTULO 7 - INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NATURAL NAS PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES FRIAS AUTOLIMPANTES

Figura 7.1 – Refletância ao longo do tempo para membranas de PVDF (BERDAHL et al., 2008).....	162
Figura 7.2 - Caracterização Sítio Ubatuba. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET).	164
Figura 7.3 – Caracterização Sítio Pirassununga. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET).	165
Figura 7.4 - Caracterização Sítio São Paulo. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET).	166

Figura 7.5 – Corpos de prova brancos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	169
Figura 7.6 - Corpos de prova amarelos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	170
Figura 7.7 - Corpos de prova brancos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	171
Figura 7.8 - Corpos de prova amarelos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	172
Figura 7.9 - Corpos de prova brancos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	173
Figura 7.10 - Corpos de prova amarelos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.	174
Figura 7.11 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos e amarelos antes da exposição. (a), (b), (c) Ampliação de 50x BR; (d), (e), (f) Ampliação de 300x BR; (g), (h), (i) Ampliação de 50x AM; (j), (k), (l) Ampliação de 300x AM.	176
Figura 7.12 – Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	177
Figura 7.13 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	178
Figura 7.14 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	179

Figura 7.15 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	180
Figura 7.16 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	181
Figura 7.17 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.	182
Figura 7.18 – Mapeamento por EDS com MEV (Ca – azul, Si – vermelho, Ti – amarelo) do revestimento branco com adição de TiO ₂ exposto em São Paulo por 12 meses e limpo.	184
Figura 7.19 - Mapeamento por EDS com MEV (Ca – azul, Si – vermelho, Ti – amarelo) do revestimento branco com pós-tratamento de TiO ₂ exposto em São Paulo por 12 meses e limpo.	185
Figura 7.20 – Microrganismos encontrados nos revestimentos brancos com pós-tratamento expostos em Pirassununga após 12 meses de exposição.	187
Figura 7.21 – Microrganismos encontrados nos revestimentos brancos com pós-tratamento expostos em São Paulo após 12 meses de exposição.	188
Figura 7.22 – Alteração da refletância ao longo do tempo.	189
Figura 7.23 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	192
Figura 7.24 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	192
Figura 7.25 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	193
Figura 7.26 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	193
Figura 7.27 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em Ubatuba em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos.	198
Figura 7.28 – Resultados de refletância de superfície seca, úmida e saturada.	199

Figura 7.29 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em Pirassununga em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos....	200
Figura 7.30 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em São Paulo em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos....	202
Figura 7.31 – Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em Ubatuba. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.	204
Figura 7.32 - Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em Pirassununga. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.	205
Figura 7.33 - Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em São Paulo. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.....	206
Figura 7.34 – Refletância relativa dos revestimentos com TiO ₂ na região UV do espectro solar.	207
Figura 7.35 – Alteração da emissividade ao longo do tempo.....	209
Figura 7.36 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	210
Figura 7.37 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	210
Figura 7.38 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	211
Figura 7.39 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	211
Figura 7.40 - Alteração da luminosidade ao longo do tempo.....	214
Figura 7.41 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	217
Figura 7.42 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	217
Figura 7.43 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.	218
Figura 7.44 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.	218
Figura 7.45 – Ângulo de contato aparente de superfícies brancas e amarelas com pós-tratamento.	223

APÊNDICE A

Figura A.1.1– Degradação relativa do corante considerando absorbância máxima do corante em 489 nm.	233
---	-----

APÊNDICE C

Figura C.1.1.1– Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância iniciais. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	242
Figura C.1.1.2 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância após aplicação do corante azul de metileno (teste 1). (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	244
Figura C.1.1.3 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância após degradação do corante azul de metileno (teste 1). (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	245
Figura C.1.1.4 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância após aplicação do corante azul de metileno (teste 2). (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	247
Figura C.1.1.5 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância após degradação do corante azul de metileno (teste 2). (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	248
Figura C.1.2.1- Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade na condição original dos revestimentos. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	250
Figura C.1.2.2 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade após aplicação do corante azul de metileno. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	251
Figura C.1.2.3 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade após degradação do corante azul de metileno. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.	253

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE

Tabela 2.1 – Requisitos mínimos para coberturas frias em diferentes normas, códigos e programas de sustentabilidade.....	44
Tabela 2.2 - Trabalhos que adicionaram TiO_2 às argamassas.	55

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS

Tabela 3.1 Análise química por fluorescência de raios X das amostras de TiO_2 P25, US NANO, Millenium e LPC (dados expressos em percentuais de óxidos).....	70
Tabela 3.2 – Eventos observados na TG das amostras de TiO_2 em pó.....	75
Tabela 3.3 – Resultados do ponto isoelétrico para as amostras de TiO_2	79
Tabela 3.4 – Resultados da área de superfície específica (método BET).....	79

CAPÍTULO 4 - DEGRADAÇÃO DE CORANTES COM DIFERENTES TiO_2 EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Tabela 4.1 – Composição em massa dos corpos de prova.	90
Tabela 4. 2 – Fases identificadas com espectroscopia Raman (DENG et al., 2002; LI et al., 2014).....	93

CAPÍTULO 5 - ELABORAÇÃO DE REVESTIMENTO FRIO AUTOLIMPANTE COM TiO_2 P25

Tabela 5.1– Características físicas dos agregados e finos	108
Tabela 5.2 – Características físicas dos ligantes.....	109
Tabela 5.3 – Caracterização química dos ligantes.....	110
Tabela 5.4 – Sequência de confecção e avaliação das propriedades dos corpos de prova.	111
Tabela 5.5 – Proporção em massa dos insumos das argamassas de revestimento.	112

CAPÍTULO 6 - AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PELA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

Tabela 6.1 - Relação de estudos que avaliam a atividade fotocatalítica por meio da degradação de corante.....	144
---	-----

Tabela 6.2 - Percentual de recuperação da refletância em relação à condição inicial.....	154
Tabela 6.3 - Recuperação da luminosidade após degradação de azul de metileno.	155

CAPÍTULO 7 - INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NATURAL NAS PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES FRIAS AUTOLIMPANTES

Tabela 7.1 - Resultados de refletância solar após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos brancos.....	189
Tabela 7.2 - Resultados de refletância solar após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos amarelos.	190
Tabela 7.3 – Refletância aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.	193
Tabela 7.4 – Refletância após limpeza aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.....	195
Tabela 7.5 - Resultados de luminosidade após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos brancos.....	214
Tabela 7.6 - Resultados de luminosidade após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos amarelos.	215
Tabela 7.7 - Luminosidade aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.	218
Tabela 7.8 - Luminosidade após limpeza aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.....	220

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÃO

Tabela 8.1 – Ensaios realizados e sua contribuição para análise de superfícies.	231
--	-----

APÊNDICE A

Tabela A.2.1 – Percentual em volume dos insumos utilizados na pasta cimentícia com adição de 5% de TiO_2	234
Tabela A.2.2 - Percentual em volume dos insumos utilizados na pasta cimentícia com adição de 30% de TiO_2	235

APÊNDICE B

Tabela B.1.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos.	236
---	-----

Tabela B.1.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos brancos).	236
Tabela B.1.3 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos.	237
Tabela B.1.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos amarelos).	237
Tabela B.1.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos.	237
Tabela B.1.6 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Emissividade inicial dos revestimentos brancos).	238
Tabela B.1.7 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de emissividade dos revestimentos amarelos.	238
Tabela B.1.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Emissividade inicial dos revestimentos amarelos).	238
Tabela B.1.9 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos.	239
Tabela B.1.10 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade inicial dos revestimentos brancos).	239
Tabela B.1.11 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos.	239
Tabela B.1.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade inicial dos revestimentos amarelos).	240
Tabela B.2.1 – Percentual em volume dos insumos utilizados no revestimento cimentício com adição de 5% de TiO ₂	240

APÊNDICE C

Tabela C.1.1.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos na condição original.	243
Tabela C.1.1.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos brancos).	243
Tabela C.1.1.3 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos na condição original.	243
Tabela C.1.1.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos amarelos).	243

Tabela C.1.1.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno (teste 1).	244
Tabela C.1.1.6 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno -1).	244
Tabela C.1.1.7 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos após a aplicação do corante azul de metileno (teste 1).	245
Tabela C.1.1.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno - 1).	245
Tabela C.1.1.9 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno (teste 1).	246
Tabela C.1.1.10 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno -1).	246
Tabela C.1.1.11 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno (teste 1).	246
Tabela C.1.1.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno - 1).	246
Tabela C.1.1.13 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno (teste 2).	247
Tabela C.1.1.14 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno - 2).	247
Tabela C.1.1.15 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno (teste 2).	248
Tabela C.1.1.16 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno - 2).	248
Tabela C.1.1.17 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno (teste 2).	249
Tabela C.1.1.18 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno - 2).	249

Tabela C.1.1.19- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno (teste 2).	249
Tabela C.1.1.20 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno - 2).	249
Tabela C.1.2.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos na sua condição original.	250
Tabela C.1.2.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos brancos na sua condição original).	250
Tabela C.1.2.3- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos na sua condição original.	251
Tabela C.1.2.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos amarelos na sua condição original).	251
Tabela C.1.2.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno.	252
Tabela C.1.2.6 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno).	252
Tabela C.1.2.7- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno.	252
Tabela C.1.2.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno).	252
Tabela C.1.2.9- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno.	253
Tabela C.1.2.10 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno).	253
Tabela C.1.2.11- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno.	254
Tabela C.1.2.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno).	254

APÊNDICE D

Tabela D.1.1.1–Resultado da análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de refletância dos revestimentos brancos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.	256
---	-----

Tabela D.1.1.2 – Teste de Duncan para refletância dos revestimentos brancos após envelhecimento natural.....	256
Tabela D.1.1.3 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de refletância dos revestimentos brancos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	257
Tabela D.1.1.4 – Teste de Duncan para refletância dos revestimentos brancos após limpeza.	257
Tabela D.1.1.5 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.....	258
Tabela D.1.1.6 - Teste de Duncan para refletância dos revestimentos amarelos após envelhecimento natural.....	258
Tabela D.1.1.7 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	259
Tabela D.1.1.8 - Teste de Duncan para refletância dos revestimentos amarelos após limpeza.	259
Tabela D.1.1.9 – Valores de desvio padrão para resultados de refletância dos revestimentos brancos.....	260
Tabela D.1.1.10 - Valores de desvio padrão para resultados de refletância dos revestimentos amarelos.....	260
Tabela D.1.2.1- Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.....	261
Tabela D.1.2.2 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos brancos após envelhecimento natural.....	261
Tabela D.1.2.3 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	262
Tabela D.1.2.4 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos brancos após limpeza.	262
Tabela D.1.2.5 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos revestimentos amarelos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.....	263

Tabela D.1.2.6 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos amarelos após envelhecimento natural.....	263
Tabela D.1.2.7 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos revestimentos amarelos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	264
Tabela D.1.2.8 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos amarelos após limpeza.	264
Tabela D.1.2.9 - Valores de desvio padrão para resultados de emissividade dos revestimentos brancos.....	265
Tabela D.1.2.10 - Valores de desvio padrão para resultados de emissividade dos revestimentos amarelos.....	265
Tabela D.1.3.1 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.....	266
Tabela D.1.3.2 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após envelhecimento natural.....	266
Tabela D.1.3.3 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	267
Tabela D.1.3.4 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após limpeza.	267
Tabela D.1.3.5 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos revestimentos amarelos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses.....	268
Tabela D.1.3.6 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos amarelos após envelhecimento natural.....	268
Tabela D.1.3.7 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.	269
Tabela D.1.3.8 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após limpeza.	269
Tabela D.1.3.9 - Valores de desvio padrão para resultados de luminosidade dos revestimentos brancos.....	270

Tabela D.1.3.10 - Valores de desvio padrão para resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos.....	270
Tabela D.1.3.11 - Resultados percentuais e numéricos da alteração da emissividade dos revestimentos brancos após 6 e 12 meses de exposição natural e limpeza.	271
Tabela D.1.3.12 - Resultados percentuais e numéricos da alteração da emissividade dos revestimentos amarelos após 6 e 12 meses de exposição natural e limpeza.	272

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS - Absorbância

A/C – relação água cimento

ABRAVA - Associação Sul Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Aquecimento e Ventilação

AM – Amarelo

ANOVA – Análise de Variância

ASE – Área Superficial Específica

ASHRAE – *American Society of Heating and Air-Conditioning Engineers*

ASTM – American Society for Testing and Materials

BET – Brunnet, Emmet and Teller (metodologia de área superficial específica)

BR – Branco

CIB - Conselho Internacional da Construção ou *Conseil International Du Bâtiment*

CIELab - Comissão Internacional de Iluminação, L – gradiente de preto a branco, a – gradiente de verde a vermelho, b – gradiente de amarelo a azul.

CRRC – *Cool Roof Rating Council*

DBMC – Durability of Building Materials and Components

Dpi – “dots per inch” – pontos por polegada

DRIFT – Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier método da refletância difusa

DRX – Difração de raios X

DTG - Análise Termogravimétrica Diferencial

ECRC – *European Cool Roof Council*

EDS – Energia dispersiva de raios X

EPA – *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental Americana)

EPE – Anunário Estatístico de Energia Elétrica

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformada de Fourier

ICDD - *International Centre for Diffraction Data*

ISO – International Organization for Standardization

LEED – *Leadership in Energy & Environmental Design*

LPC – Laboratório de Processos Cerâmicos

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MDF - Medium-density fibreboard – Placa de fibra de média densidade – fibras oriundas da madeira.

NIST – National Institute of Standards and Technology

NO_x – Gases nitrosos (NO – óxido nítrico e NO₂ – dióxido de nitrogênio, formados pela reação entre nitrogênio e oxigênio durante a combustão, especialmente em altas temperaturas).

NRC – National Research Council

POA – Processo Oxidativo Avançado

PROCEL - Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica

PVC – Cloreto de Polivinila

REF – Referência (0% TiO₂)

RILEM - *International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Sctructure*

RPM – Rotações por minuto

SP – São Paulo

SRI – *Solar Reflectance Index*

TG – Análise Termogravimétrica

UR – Umidade Relativa

USGBC – *United States Green Building Council*

UV – Radiação Ultravioleta

UV-VIS – Radiação Ultravioleta e Visível

UV-VIS-NIR – Radiação Ultravioleta, Visível e Infravermelho Próxima

LISTA DE SÍMBOLOS

- Dimensão de abertura de peneira

θ – Ângulo de reflexão

ϵ – Emissividade

ρ – Refletância Solar

C – Carbono

Ca – cálcio

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CO₂ – Dióxido de Carbono

E_g – Energia de band gap

eV - eletrovolt

H - Hidrogênio

h - Horas

L - Luminosidade

N₂ - Nitrogênio

O - Oxigênio

O₂⁺ - Superóxido

OH⁻ - Hidroxila

pH – potencial de hidrogênio

Si – Silício

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	32
1.1 OBJETIVO	34
1.2 ESTRUTURA DA TESE	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
2 ESTADO DA ARTE	38
2.1 DURABILIDADE E VIDA ÚTIL: CONCEITO E METODOLOGIA ISO 15686.....	38
2.1.1 Etapas da Metodologia ISO 15686	39
2.1.2 Agentes de degradação.....	41
2.1.3 Mecanismos de degradação.....	42
2.2 REVESTIMENTOS FRIOS.....	43
2.2.1 Fatores de degradação e a alteração da refletância dos revestimentos frios.....	46
2.2.2 Alternativas para ampliar a vida útil de revestimentos frios.....	47
2.3 Fotocatálise.....	49
2.3.1 Fotocatálise do TiO ₂ anatásio.....	51
2.3.2 Aplicações da fotocatálise.....	53
2.4 Produtos cimentícios autolimpantes com princípio fotocatalítico	54
2.5 Durabilidade do autolimpante em matriz cimentícia	57
2.6 Conclusões do capítulo.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
3 CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂ DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS.....	67
3.1 INTRODUÇÃO.....	67
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.2.1 Materiais utilizados	68
3.2.2 Análise química e mineralógica	68
3.2.3 Análise Física	69
3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	70
3.3.1 Análise química e mineralógica	70
3.3.2 Análise física.....	79
3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

4 DEGRADAÇÃO DE CORANTE COM DIFERENTES TiO_2 EM MATRIZ CIMENTÍCIA.....	88
4.1 INTRODUÇÃO.....	88
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	89
4.2.1 Materiais utilizados	89
4.2.2 Preparo dos corpos de prova	89
4.2.3 Caracterização dos corpos de prova.....	90
4.2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica	91
4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	93
4.2.5 Caracterização dos corpos de prova.....	93
4.2.6 Avaliação da atividade fotocatalítica	97
4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
5 ELABORAÇÃO DE REVESTIMENTO FRIO AUTOLIMPANTE COM TiO_2 P25	106
5.1 INTRODUÇÃO.....	106
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	107
5.2.1 Materiais Utilizados	108
5.2.2 Métodos.....	110
5.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	118
5.3.1 Escâner e microscopia óptica digital.....	118
5.3.2 MEV com EDS	120
5.3.3 Refletância Solar	130
5.3.4 Espectrofotometria UV-VIS.....	132
5.3.5 Emissividade	136
5.3.6 Luminosidade.....	137
5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALITICA PELA DEGRADAÇÃO DE CORANTE	143
6.1 INTRODUÇÃO.....	143
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS	146
6.2.1 Materiais utilizados	147

6.2.2 Métodos.....	147
6.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	148
6.3.1 Análise visual dos corpos de prova.....	148
6.3.2 Refletância Solar	153
6.3.3 Colorimetria – parâmetro de Luminosidade (L)	155
6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
7 INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NATURAL NAS PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES FRIAS AUTOLIMPANTES.....	160
7.1 INTRODUÇÃO.....	160
7.2 MATERIAIS E MÉTODOS	162
7.2.1 Materiais utilizados	163
7.2.2 Caracterização dos sítios de envelhecimento.....	163
7.2.3 Procedimento de coleta	166
7.2.4 Procedimento de limpeza	166
7.2.5 Indicadores de degradação	166
7.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	167
7.3.1 Análise visual.....	167
7.3.2 Refletância solar com refletômetro portátil.....	187
7.3.3 Refletância pelo espectrofotômetro - UV-VIS.....	196
7.3.4 Emissividade	207
7.3.5 Luminosidade.....	212
7.3.6 Degradação do hidrofugante	221
7.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	223
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225
8 CONCLUSÃO	228
8.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	231
8.2 ARTIGOS PUBLICADOS.....	232
REFERÊNCIAS	232
APÊNDICE A.....	233
APÊNDICE B.....	236
APÊNDICE C.....	242
APÊNDICE D.....	255

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos frios autolimpantes são duráveis?

Conforto térmico é essencial para que o usuário possa desempenhar plenamente suas atividades em ambientes externos e internos. O interior das edificações sofre grande influência dos seus planos de vedação, especialmente da cobertura. De acordo com (LAMBERTS; WESTPHAL, 2000) esta pode absorver até 50% da radiação solar, enquanto que (SUEHRCKE, H.; PETERSON, E. L.; SELBY, N., 2008) estimam que a absorção varia de 20% a 95% numa condição de céu claro (1kW/m^2). Esse plano da edificação também é responsável pela transmissão da energia solar recebida para o interior da mesma, contribuindo para o aumento da temperatura interna.

Os materiais escolhidos para cobertura são responsáveis pelo nível de albedo¹ desta, ou seja, são responsáveis pelo poder difusor da radiação incidente sobre a superfície. Há um consenso entre pesquisadores sobre a relação do ambiente construído e os materiais de construção utilizados no aumento dos níveis de calor interno das edificações (ICHINOSE, 1999; SANTAMOURIS, M., 2001; SYNNEFA; SANTAMOURIS; LIVADA, 2006; KOLOKOTRONI; GIRIDHARAN, 2008; KOLOKOTSA; PSOMAS; KARAPIDAKIS, 2009; MIRZAEI; HAGHIGHAT, 2010; SONG et al., 2013).

Materiais frios são aqueles que possuem elevada capacidade de refletir a radiação solar e emitir energia térmica absorvida ao ambiente (AKBARI et al., 2006). A ação conjunta destas propriedades pode melhorar as condições de conforto térmico interno pela redução da temperatura. Este efeito foi simulado pelos autores (SYNNEFA; SANTAMOURIS; AKBARI, 2007) com dados de 27 cidades ao redor do mundo, contemplando cidades situadas em climas mediterrâneos, continental úmido, subtropical árido e desértico. Com o uso do software *TRNSYS* foi possível simular que a alteração do material da superfície da cobertura pode reduzir a temperatura interna das edificações de 1,2 a 3,3°C em residências sem ar-condicionado. Enquanto nas que utilizam o equipamento pode haver uma redução de 18 a

¹ Albedo - o termo albedo designa a refletância total de uma superfície, considerando-se o reflexo da radiação hemisférica, integradas ao longo do espectro solar, o que inclui reflexão especular e reflexão difusa (PRADO; FERREIRA, 2005).

93% na demanda de energia e consequente redução dos picos de energia entre 11 e 27%, dependendo do clima e em especial climas quentes.

No Brasil, as residências consomem em média 158,9 kWh/mês, dos quais 20% são gastos com ar-condicionado. Considerando que 66% da energia é produzida por usinas hidrelétricas (EPE, 2013) e que as mesmas vêm sofrendo com a falta de chuvas, os revestimentos frios podem colaborar efetivamente para mitigação deste consumo desde que sejam duráveis.

De acordo com a NBR 15575/2013 a atuação de um ou mais agentes de degradação causa a redução do desempenho dos materiais. Sabe-se que a exposição ao ambiente natural degrada a superfície (BRETZ; AKBARI, 1997) e no caso dos revestimentos frios o seu escurecimento pode comprometer as propriedades de refletância e emissividade. Superfícies escuras podem absorver mais energia que será transmitida na forma de calor para ambientes internos, causando desconforto aos usuários (SLEIMAN et al., 2014). A viabilidade da utilização dos revestimentos frios depende do seu comportamento ao longo do tempo em diferentes situações.

Em estudos realizados com produtos frios observou-se a redução de 15% nos índices de refletância após 1 ano de exposição natural (BERDAHL; AKBARI; ROSE, 2002) atribuída à fixação de carbono, originado da queima incompleta de combustíveis fósseis. Além disso, os autores relacionam a durabilidade do revestimento à disponibilidade de material particulado na atmosfera e com a habilidade deste em aderir à superfície.

Já no estudo apresentado por (BERDAHL et al., 2008), os autores ampliaram a gama dos fatores que causam a degradação da refletância, tais como: a intensidade de radiação solar, vento, características do material, umidade, crescimento microbiológico, entre outros. Independente dos fatores que interferem nas propriedades da superfície tornou-se consenso que a durabilidade está atrelada ao ambiente ao qual o material está exposto (SHIRAKAWA et al., 2010).

Por esse motivo, medidas de manutenção devem ser tomadas a fim de restaurar a propriedade refletiva. Esse aspecto foi abordado por (LEVINSON et al., 2005), cujo trabalho demonstrou que procedimentos de limpeza recuperaram parcialmente a refletância, adicionalmente reportaram que a forma de manutenção deve ser adequada para cada tipo de superfície.

Além da limpeza convencional, outra alternativa para minimizar os efeitos causados pelo escurecimento das superfícies é a utilização de TiO_2 anatásio que confere ao material propriedades autolimpantes (YAGHOUBI; TAGHAVINIA; ALAMDARI, 2010; FOLLI et

al., 2012; SMITS et al., 2013; MUNAFÒ et al., 2014). Estas partículas fotoativadas pela radiação UV formam hidroxilas e superóxidos capazes de degradar matéria orgânica e este fenômeno torna a superfície superhidrofílica facilitando o arraste das sujidades quando molhada (GUAN, 2005).

Existem diversos estudos que abordam a aplicação de TiO_2 em matrizes cimentícias para avaliação da degradação de corantes ou degradação de gases nitrosos (CHEN; KOU; POON, 2011; SMITS et al., 2013; LUCAS; FERREIRA; DE AGUIAR, 2013; MARTINEZ et al., 2014). No entanto, não existe até o momento estudos que o utilizam especificamente para evitar o escurecimento de superfícies e consequente degradação da refletância.

Smits et al. (2013) apresentaram trabalho com aplicação de TiO_2 em argamassa confeccionada com cimento comum, para degradação de negro de fumo aplicado sobre a mesma. Assim como em outros estudos, estes autores também optaram pela exposição às condições aceleradas de envelhecimento para avaliação da atividade fotocatalítica. Os ensaios de degradação de corante apresentaram um indício de comportamento para conservação das propriedades de superfície (CASSAR et al., 2003; FOLLI et al., 2012; DIAMANTI et al., 2013; KRISHNAN et al., 2013). No entanto, as informações provenientes destes são insuficientes para prever o comportamento dos revestimentos quando sujeitos às condições reais de exposição e uso. Desta forma faz-se necessário a investigação do desempenho de revestimentos frios autolimpantes ao longo do tempo em diferentes condições naturais de exposição.

Considerando estes cenários o presente trabalho propôs a investigação da influência da adição e pós-tratamento de TiO_2 anatásio nas propriedades de refletância, emissividade, luminosidade e aparência de revestimentos cimentícios frios, brancos e amarelos ao longo do tempo. A exposição destes foi realizada por um ano em diferentes condições climáticas.

1.1 OBJETIVO

O objetivo do trabalho é investigar a degradação da superfície dos revestimentos frios autolimpantes por meio dos indicadores de refletância, emissividade, luminosidade e absorbância de energia na região UV pelo TiO_2 , expostos em diferentes condições naturais ao longo do tempo.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

O trabalho está estruturado em oito capítulos, cujo primeiro contempla esta introdução, objetivo e organização da tese. No segundo é apresentada revisão bibliográfica a respeito dos temas abordados ao longo do estudo.

O terceiro capítulo refere-se à caracterização das partículas de anatásio provenientes de quatro fontes distintas, cujo objetivo foi verificar as diferenças entre suas características mineralógicas e morfológicas.

No quarto capítulo é apresentada a adição das partículas comercialmente disponíveis às pastas cimentícias nas concentrações de 0, 5 e 30%, para avaliação da sua capacidade de degradação de corante vermelho do congo pela atividade fotocatalítica. Os resultados obtidos nesta etapa subsidiaram a escolha do TiO_2 aplicado aos revestimentos frios.

O quinto capítulo apresenta a confecção dos revestimentos frios autolimpantes e a influência da aplicação do anatásio como adição e pós-tratamento na aparência, refletância, emissividade e luminosidade das superfícies.

A avaliação da capacidade fotocatalítica dos revestimentos frios autolimpantes foi testada por meio da degradação do corante azul de metileno, cujos procedimentos e resultados obtidos são apresentados no capítulo seis.

O capítulo sete apresenta a influência do envelhecimento natural no comportamento dos revestimentos e desta forma avalia a durabilidade da aplicação do TiO_2 pela avaliação das propriedades de superfície ao longo do tempo em diferentes condições de exposição. Por fim o capítulo oito apresenta as principais conclusões obtidas ao longo do trabalho, assim como propostas para pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKBARI, H. et al. \bCool Color Roofing Materials. [2006]. Disponível em: <<https://heatiland.lbl.gov/publications/cool-color-roofing-materials>>. Acesso em: 29 jul. 2015.

BERDAHL, P. et al. Weathering of roofing materials – An overview. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 423–433, 2008.

BERDAHL, P.; AKBARI, H.; ROSE, L. S. Aging of reflective roofs: Soot deposition. **OpticsInfoBase**, p. 2355–2360, 2002.

BRETZ, S.; AKBARI, H. Long-term performance of high-albedo roof coatings. **Energy and Buildings**, v. 25, p. 159–167, 1997.

CASSAR, L. et al. **White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT. Durban: 2003

CHEN, J.; KOU, S.; POON, C. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p. 1827–1833, 2011.

DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2013. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>.

FOLLI, A. et al. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539–548, mar. 2012.

GUAN, K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. **Surface & Coatings Technology**, v. 191, p. 155–160, 2005.

ICHINOSE, T. Impact of anthropogenic heat on urban climate in Tokyo. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 24-25, p. 3897–3909, 1999.

KOLOKOTRONI, M.; GIRIDHARAN, R. Urban heat island intensity in London: An investigation of the impact of physical characteristics on changes in outdoor air temperature during summer. **Solar Energy**, v. 82, p. 986–998, 2008.

KOLOKOTSA, D.; PSOMAS, A.; KARAPIDAKIS, E. Urban heat island in southern Europe: The case study of Hania, Crete. **Solar Energy**, v. 83, p. 1871–1883, 2009.

KRISHNAN, P. et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309–316, 2013.

LAMBERTS, R.; WESTPHAL, F. **Energy Efficiency in Buildings in Brazil** CIB Symposium on Construction & Environment Theory into Practice. **Anais...** In: CIB SYMPOSIUM ON CONSTRUCTION & ENVIRONMENT THEORY INTO PRACTICE. Brazil: 2000

LEVINSON, R. et al. Effects of soiling and cleaning on the reflectance and solar heat gain of a light-colored roofing membrane. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7807–7824, 2005.

LUCAS, S. S.; FERREIRA, V. M.; DE AGUIAR, J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 112–120, 2013.

MARTINEZ, T. et al. Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 89, p. 115–125, 2014.

MIRZAEI, P. A.; HAGHIGHAT, F. Approaches to study Urban Heat Island Abilities and limitations. **Building and Environment**, v. 45, p. 2192–2201, 2010.

MUNAFÒ, P. et al. Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 218–231, ago. 2014.

PRADO, R. T. A.; FERREIRA, F. L. Measurement of albedo and analysis of its influence the surface temperature of building roof materials. **Energy and Buildings**, v. 37, p. 295–300, 2005.

SANTAMOURIS, M. SOLAR ENERGY IN THE URBAN ENVIRONMENT. **Solar Energy**, v. 70, p. 175–176, 2001.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5878–5886, 2010.

SLEIMAN, M. et al. Soiling of building envelope surfaces and its effect on solar reflectance – Part II: Development of an accelerated aging method for roofing materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 271–281, 2014.

SMITS, M. et al. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

SONG, Z. et al. Optical properties across the solar spectrum and indoor thermal performance of cool white coatings for building energy efficiency. **Energy and Buildings**, v. 63, p. 49–58, 2013.

SUEHRCKE, H.; PETERSON, E. L.; SELBY, N. Effect of roof solar reflectance on the building heat gain in a hot climate. **Energy and Buildings**, v. 40, p. 2224–2235, 2008.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; AKBARI, H. Estimating the effect of using cool coatings on energy loads and thermal comfort in residential buildings in various climatic conditions. **Energy and Buildings**, v. 39, p. 1167–1174, 2007.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. A study of the thermal performance of reflective coatings for the urban environment. **Solar Energy**, v. 80, p. 968–981, 2006.

YAGHOUBI, H.; TAGHAVINIA, N.; ALAMDARI, E. K. Self cleaning TiO₂ coating on polycarbonate: Surface treatment, photocatalytic and nanomechanical properties. **Surface & Coatings Technology**, v. 204, p. 1562–1568, 2010.

2 ESTADO DA ARTE

Considerações sobre durabilidade, revestimentos frios e autolimpantes

2.1 DURABILIDADE E VIDA ÚTIL: CONCEITO E METODOLOGIA ISO 15686

Em 1978 ocorreu o primeiro encontro sobre durabilidade (DBMC – *Durability of Building Materials and Components*) em Ottawa, Canadá apoiado pela ASTM, NIST e NRC. A partir de então este tema se tornou amplamente reconhecido, especialmente em 1992 com o termo eco-eficiência apresentado pelo *World Business Council for Sustainable Development*, o qual se refere à produção com redução de recursos econômicos e menor impacto ambiental.

Àquela época grupos de pesquisa formados pelo CIB *Conseil International Du Bâtiment* em conjunto com a RILEM (*International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Sctructure*) desenvolveram a norma “ISO/TC59/SC14 – *Design Life*” com o objetivo de estabelecer métodos de previsão de vida útil. O principal resultado deste grupo é o conjunto de normas ISO 15686 que passou a ser referência para previsão e planejamento da vida útil de edificações (MATTOS, 2013). A metodologia proposta pela norma para estimativa da vida útil considera não apenas aspectos ambientais, mas as interferências da qualidade do projeto, dos materiais e as práticas do cliente/usuário (JOHN; SATO, 2006). Estas informações compõem o cenário no qual a edificação irá desempenhar sua função.

As definições dos termos durabilidade e vida útil dados pela norma ISO 15686 são:

- Durabilidade é a capacidade de um edifício ou suas partes de desempenhar sua função requerida durante um tempo específico sob a influência de agentes previstos em uso;
- Vida útil é o período de tempo após instalação, durante o qual um edifício ou suas partes atenda ou exceda aos requisitos de desempenho.

De acordo com a norma é necessário que se faça um levantamento detalhado de dados sobre o edifício, sobre o ambiente no qual está implantado, assim como, demais fatores que possam influenciar no seu desempenho e, portanto, no tempo de vida útil da edificação.

2.1.1 Etapas da Metodologia ISO 15686

A metodologia apresentada pela norma ISO 15686 para estimativa de vida útil é dividida nas seguintes etapas:

Definição: Nesta etapa, são investigados os fatores que atuam na edificação para definição do problema. São coletadas informações sobre o ambiente de implantação, caracterização, atendimento aos requisitos de desempenho dos materiais e atendimento às exigências dos proprietários. Como resultado tem-se uma ampla caracterização e levantamento geral do objeto.

Preparação: É caracterizada pela identificação dos agentes e mecanismos de degradação, características de desempenho e viabilidade técnica para solucionar (mitigar ou impedir) a degradação do objeto.

Testes preliminares: É baseada na identificação dos agentes agressivos, por meio da exposição do objeto às condições ambientais previstas.

Exposição e Avaliação: Nessa fase os testes podem seguir dois caminhos: envelhecimento acelerado e envelhecimento natural. Para os testes de envelhecimento acelerado, amostras de materiais ou sistemas da edificação são expostos a condições aceleradas, ou seja, são expostos à ação dos agentes agressivos em condições superdimensionadas realizadas em laboratório. A vantagem do procedimento é a rapidez com que se obtêm os resultados e a desvantagem é a dificuldade de correlação destes com os dados obtidos em testes de exposição natural. O teste de envelhecimento acelerado possui limitações de parâmetros, enquanto o natural demonstra o comportamento dos materiais ou sistemas construtivos em condições reais de exposição e uso. O envelhecimento natural pode ser feito através de protótipos ou inspeções em edificações em uso. A partir dos dados obtidos em ambos os testes de envelhecimento é possível gerar modelos de previsão de vida útil para as edificações.

A fase final da metodologia é a apresentação dos dados em relatório final, no qual se faz uma análise crítica de todos os parâmetros testados e apresenta-se o modelo matemático que melhor representa o comportamento dos materiais e sistemas testados. O fluxo das etapas de trabalho da metodologia ISO 15686 é apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Metodologia de avaliação adaptada da norma ISO 15686.

De acordo com Marteinsson (2003) a metodologia oferecida pela norma ISO constitui valiosa ferramenta de previsão da vida útil. No entanto, o autor faz uma crítica ao conhecimento necessário para atribuição de valores aos modelos matemáticos de previsão da vida útil, a qual reside na necessidade de conhecimento científico dos diferentes materiais aplicados à construção. Quando determinado material é recorrentemente utilizado, suas características e propriedades são bem conhecidas. Porém, materiais novos requerem a realização de testes de exposição natural e acelerada, e nem sempre as metodologias adotadas são adequadas ou reproduzem a condição de uso e exposição para a qual o material se destina, dificultando a transposição destes dados para um modelo matemático.

A falta de informações acerca das características e propriedades dos produtos de construção civil é outro obstáculo descrito por Gluch e Baumann (2004) que relatam a falta de documentos detalhados sobre o comportamento da edificação (como um conjunto) ao longo de sua vida útil. Estas lacunas demonstram a complexidade para implantação da norma aos

sistemas construtivos. Além disto Davies e Wyatt (2004) acrescentam a dificuldade dos fabricantes para determinar fatores e agentes de degradação que irão atuar em seus produtos, visto que os mesmos poderão ser submetidos a diferentes condições ambientais e de uso.

Com base no fluxograma apresentado pela metodologia ISO 15686, nota-se o empenho em modelar a previsão de vida útil para as edificações. O resultado desse esforço é a simulação de cenários diferentes, nos quais se avalia o comportamento de um material (de mesma formulação) exposto a condições ambientais e de uso distintas. Para que os modelos matemáticos traduzam com propriedade o comportamento dos materiais isoladamente e edificações (conjunto de soluções construtivas) é necessária a compreensão de suas características e do ambiente onde ele será empregado. Neste contexto os agentes e mecanismos de degradação exercem papéis fundamentais no comportamento dos materiais, portanto a informação sobre a atuação desses fatores constitui etapa importante para previsão da vida útil.

2.1.2 Agentes de degradação

A identificação dos agentes de degradação presentes no ambiente de implantação do edifício é um fator determinante sobre o desempenho ao longo do tempo.

Os agentes que podem atuar na degradação da edificação são:

- Mecânicos – forças da gravidade (carga de neve, chuvas, granizo), esforços e deformações impostas ou restringidas (formação de gelo, expansão e contração, deslizamento e deformação), energia cinética (impactos, tempestades de areia), movimentação por energia de vibração e ruído (construção de túnel, vibrações de trânsito ou aparelhos domésticos);
- Eletromagnéticos – Radiação solar (ultravioleta, radiação radioativa), eletricidade (relâmpagos, raios) e magnetismo (ação de campos magnéticos);
- Térmicos – níveis extremos de temperatura ou alterações rápidas no gradiente de temperatura (calor, geada, choque térmico, fogo);
- Químicos – ação de água e solventes (umidade do ar, água subterrânea, álcool), agentes oxidantes (oxigênio, desinfetante, alvejante), agentes redutores (sulfuretos, amônia, agentes de combustão), ácidos (ácido carbônico, excremento de pássaros, vinagre), bases (cal, hidróxidos), sais (nitratos, fosfatos, cloretos) e quimicamente neutros (calcário, gordura, óleo, tinta);

- Biológicos – vegetais e microrganismos (bactéria, fungo, raízes) e animais (cupins, roedores, vermes, pássaros) (BOJAN, 2009; MATTOS, 2013).

Cada agente atua de maneira distinta e a velocidade de degradação depende também dos mecanismos pelos quais estes agentes atuam sobre os materiais.

2.1.3 Mecanismos de degradação

A degradação ocorre por diferentes mecanismos e intensidades, de acordo com o cenário de exposição e características dos materiais. Por exemplo, metais podem apresentar perda de massa pela dissolução (corrosão) do metal e formação de camada não metálica sobre a sua superfície (óxidos). As cerâmicas são resistentes à degradação por oxidação, porém podem sofrer com a formação de cristais no interior dos poros, gerando processos de expansão e consequente fissuração. Já os polímeros são degradados por processos não corrosivos e em contato com líquidos podem ser dissolvidos e/ou sofrer expansão. Estes estão sujeitos ao rompimento das ligações entre as cadeias moleculares quando expostos à radiação solar (pela ação da radiação UV) que altera as propriedades físicas e químicas do material (CALLISTER JR, 2008).

A interação dos agentes de degradação com os mecanismos físicos, químicos ou mecânicos são responsáveis pela degradação de cada material e seu entendimento permite que o projetista contorne a ação dos agentes atuantes na edificação (JOHN; SATO, 2006). Como por exemplo, uma estrutura projetada em zona litorânea, exposta à ação química de cloretos pode utilizar esta informação para especificar um sistema de revestimento que retarde a ação deste agente sobre a estrutura. Outro exemplo de mecanismo de degradação é o fenômeno da carbonatação, no qual a entrada de CO_2 em uma estrutura de concreto armado pode desencadear o processo de corrosão das armaduras, expansão interna e fissuras que comprometem a vida útil da estrutura.

Materiais que possuem propriedades multifuncionais também estão sujeitos à degradação pela exposição e uso. No caso de superfícies frias de cores claras, os mecanismos e agentes de degradação influenciam na redução da refletância e consequentemente o desempenho deste tipo de revestimento. Assim como para os demais materiais, este também demanda a avaliação das condições de exposição e suas características para buscar alternativas que minimizem a sua degradação.

2.2 REVESTIMENTOS FRIOS

Os revestimentos frios têm capacidade de refletir² e emitir³ a energia recebida da radiação solar (LEVINSON; AKBARI; REILLY, 2007), cuja grandeza física pode ser expressa de 0 a 1 ou 0% a 100%. No caso da refletância, 0 indica uma superfície totalmente absorviva (corpo negro) e 1 indica uma superfície que reflete 100% da radiação solar recebida. Com relação à emissividade, os índices são calculados pela relação entre a radiação emitida pela superfície e a máxima emissão teórica em mesma temperatura. A emissividade também varia de 0 (não emite radiação) a 1 (emite toda a radiação de onda longa absorvida) (ABNT NBR 15220, 2003). As propriedades de refletância e emissividade das superfícies expostas à radiação solar são fundamentais para estimar o desempenho térmico de uma edificação (DOULOS; SANTAMOURIS; LIVADA, 2004; SYNNEFA; SANTAMOURIS; AKBARI, 2007; SANTAMOURIS; GEORGAKIS,; NIACHOU, 2008).

Geralmente, cores claras tendem a refletir mais do que cores escuras. No entanto, materiais que possuem pigmentos coloridos frios em sua composição apresentam índices de refletância superiores aos índices medidos em superfícies de mesma cor, porém formuladas com pigmento comum (AKBARI et al., 2005; DOULOS; SANTAMOURIS; LIVADA, 2004; PRADO; FERREIRA, 2005; ICHINOSE; INOUE; SAKAMOTO, 2009; LIBBRA et al., 2009). O aumento da refletância dos revestimentos aplicados ao sistema de cobertura representa uma alternativa de melhoria do conforto térmico nas edificações, pois pode diminuir a temperatura interna das mesmas.

Os materiais com propriedades frias têm sido difundidos e incentivados com o intuito de diminuir gastos com energia para condicionamento térmico artificial. Esse movimento tem mais destaque na área de telhados, com os chamados “cool roofs” e envolve diversas organizações: Agência Nacional de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA, [s.d.]) com o programa *Energy Star*, *Cool Roof Rating Council* (CRRC, [s.d.]) e o *European Cool Roofs Council* (ECRC, [s.d.]). Esses organismos promovem a divulgação e certificação de produtos que atendam aos requisitos de refletância e emissividade demandados pelos códigos de obras específicos de cada localidade. Para que uma superfície seja considerada fria deve apresentar desempenho mínimo na sua condição inicial e ao final de três anos de exposição natural. A

² Refletância à radiação solar (ρ): Quociente da taxa de radiação solar refletida por uma superfície pela taxa de radiação solar incidente sobre esta mesma superfície (ABNT NBR 15220, 2003).

³ Emissividade (ϵ): Quociente da taxa de radiação emitida por uma superfície pela taxa de radiação emitida por um corpo negro, à mesma temperatura (ABNT NBR 15220, 2003).

Tabela 2.1 apresenta exemplos de normas, códigos e programas de certificação para construções sustentáveis vigentes nos EUA e seus requisitos mínimos de desempenho. Estes são demonstrados pelo valor nominal da refletância e emissividade ou pelo índice SRI – Índice de Refletância Solar que é a habilidade da superfície evitar o aquecimento pela radiação solar em exposta a um pequeno aumento de temperatura.

Tabela 2.1 – Requisitos mínimos para coberturas frias em diferentes normas, códigos e programas de sustentabilidade⁴.

Documento	Inclinação da cobertura	Refletância Inicial	Refletância final (3 anos de Exp. Nat.)	Emissividade	SRI Mínimo ⁵
LEED*	Plano ($\leq 2:12$)	X	X	X	78
LEED*	Inclinado ($> 2:12$)	X	X	X	29
Energy Star**	Plano ($\leq 2:12$)	$\geq 0,65$	0,50	X	X
Energy Star**	Inclinado ($> 2:12$)	$\geq 0,25$	0,15	X	X
ASHRAE 90.1 (2013)	X	0,70	X	0,75	82
ASHRAE 90.2 (2007)	X	0,65	X	0,75	75
ASHRAE 189.1 (2014)	Plano ($\leq 2:12$)	X	X	X	78
ASHRAE 189.1 (2014)	Inclinado ($> 2:12$)	X	X	X	29
Green Globes***	X	0,65	X	0,90	X
Title 24****	Plano ($\leq 2:12$)	$\geq 0,70$	0,63	$\geq 0,75$	75
Title 24****	Inclinado ($> 2:12$)	X	0,20	$\geq 0,75$	16
Chicago****	Plano ($\leq 2:12$)	$\geq 0,65$	X	X	X
Chicago****	Inclinado ($> 2:12$)	$\geq 0,25$	X	X	X

Fontes bibliográficas:

* (USGBC; LEED, [s.d.]); ** (ENERGY STAR, 2011); *** (“Cool roofing and the codes”, [s.d.]); **** (CRRC, [s.d.]); ***** (CRRC, [s.d.]).

Percebe-se que elevados valores de refletância (0,65 a 0,90) são mais facilmente alcançados pelas superfícies brancas ou de cores claras. Já as superfícies coloridas escuras necessitam de pigmentos especiais para melhorar o seu desempenho. Os pigmentos frios são

⁴ Requisitos para coberturas planas.

⁵ Solar Reflectance Index (ASTM E1980, 2011).

$$SRI = 100 * \frac{(TEMPERATURA DO CORPO NEGRO - TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE)}{(TEMPERATURA DO CORPO NEGRO - TEMPERATURA DA SUPERFÍCIE BRANCA)}$$

Define-se como corpo negro o material com refletância de 0,05 e emissividade 0,90 e superfície branca o material com refletância de 0,80 e emissividade de 0,90.

compostos inorgânicos complexos ou óxidos metálicos (UEMOTO; SATO; JOHN, 2010) que produzem aumento de refletância nas superfícies, especialmente na região infravermelho do espectro solar. A Figura 2.2 mostra a comparação entre telhas de concreto pintadas com revestimentos coloridos formulados com pigmentos frios e comuns, de cores equivalentes com os respectivos valores de refletância (AKBARI et al., 2006).

Figura 2.2 - Comparação das refletâncias entre telhas de concreto pintadas com pigmentos comuns e frios de cores equivalentes (AKBARI et al., 2006).

Nesse trabalho, Akbari et al. (2006) mediram a refletância das superfícies revestidas com as formulações elaboradas pelo consórcio de empresas “*American Rooftile Coatings*”. De acordo com as medidas de refletância concluiu-se que todos os revestimentos apresentaram refletância superior a 0,40 e excederam os valores de refletância de 0,15 a 0,40 em relação às cores equivalentes. Neste caso, os revestimentos estudados atendem aos requisitos de refletância inicial somente para coberturas inclinadas (> 2:12).

Em outro estudo com revestimentos coloridos Levinson et al. (2007) realizaram testes de refletância utilizando telhas de diferentes materiais (telhas metálicas, cerâmicas, de madeira e betuminosas com grânulos minerais - *asphalt shingle*). As telhas foram pintadas de formas diferentes com seladores brancos, sem selador e pintura final com pigmento frio. Os autores (LEVINSON et al., 2007) verificaram que as telhas metálicas e as telhas cerâmicas atingiram refletâncias entre 0,5 e 0,75, respectivamente, no espectro infravermelho próximo - solar. O resultado foi obtido utilizando apenas uma pintura com pigmento de alta refletância da radiação na faixa do infravermelho próximo. As telhas de concreto obtiveram refletância superior a 0,60 para o mesmo tipo de pintura. Observou-se que nessas telhas a refletância poderia passar para 0,85 no espectro infravermelho caso a pintura fosse aplicada sobre camada de selador contendo pigmento branco (TiO₂ – rutilo). Este estudo demonstrou a importância do tipo de tinta utilizado para acabamento final, bem como a influência da aplicação sobre selador branco na eficiência da refletância.

Para que os revestimentos frios sejam viáveis necessitam ser duráveis. A durabilidade dos revestimentos frios depende, entre outros fatores, da manutenção das propriedades de refletância e emissividade ao longo do tempo.

2.2.1 Fatores de degradação e a alteração da refletância dos revestimentos frios

Os revestimentos frios estão sujeitos à degradação como qualquer material exposto ao ambiente natural. O escurecimento dos revestimentos frios de cores claras constitui o caminho crítico, pois afeta o desempenho da refletância e a aparência da superfície.

A alteração da propriedade de refletância ocorrerá com maior ou menor intensidade em função de suas características, sejam elas referentes à natureza do material (orgânico ou mineral), condições de topografia da superfície (maior ou menor rugosidade) e características microestruturais (porosidade).

Além das características intrínsecas do material, a durabilidade de um revestimento frio depende das condições de exposição e uso. A degradação destas superfícies pode ser causada pela radiação solar (responsáveis pela alteração química dos materiais), deposição de material particulado, gradientes de temperatura e tensões associadas à variação dimensional que podem gerar fissuras, incidência de ventos, chuva (que pode remover a sujeira, através de lixiviação ou abrasão), umidade e potencial para crescimento microbiológico. Esses fatores interferem no desempenho da refletância ao longo do tempo (BERDAHL et al., 2008) e a importância relativa de cada um depende da natureza do produto, bem como local de exposição.

Materiais orgânicos e minerais sofrem a ação de diferentes fatores no seu processo de degradação. Os orgânicos são mais suscetíveis à ação de fotodegradação causada principalmente pela exposição à radiação UV que rompe as cadeias poliméricas das películas de tinta. Materiais de origem mineral são mais resistentes ao fator descrito, no entanto podem ser degradados pela ação da carbonatação, cloretos e pelo avanço da hidratação nos produtos cimentícios. Ambos sofrem degradação de superfície pela deposição de material particulado e crescimento microbiológico. Este conjunto de fatores é responsável pelo escurecimento da superfície e consequente redução da refletância da mesma.

De acordo com Berdahl; Akbari; Rose (2002) a redução da refletância dos materiais frios é alterada após os primeiros meses de exposição. Especialmente para materiais com elevados índices de refletância iniciais, como por exemplo, produtos de cor branca de refletância inicial acima de 0,75. Estima-se que a redução da refletância ocorra na ordem de 20% no primeiro ano de exposição (BERDAHL; AKBARI; ROSE, 2002). Para estes autores

essa alteração é causada pela deposição de material particulado, especialmente partículas de carbono, originadas da queima incompleta de combustíveis. Este efeito também foi relatado por Kültür e Türkeri (2012) em corpos de prova expostos em Istambul (Turquia), cuja redução da refletância foi na ordem de 17% após um ano de exposição natural. As refletâncias iniciais de 0,29 (telha cerâmica vermelha) e 0,11 (telha granulada tipo *shingle*) passaram a valores de 0,24 e 0,09 respectivamente, atribuída ao acúmulo de material particulado sobre a superfície.

No Brasil Dornelles; Sichieri (2014) verificaram uma redução de 11,9% na refletância das superfícies pintadas com tinta branca convencional e 15,8% para tintas com microesferas cerâmicas e 13,5% para tintas refletivas após 12 meses de exposição natural no sítio de envelhecimento localizado em São Carlos – SP. Em outro estudo tintas frias brancas e coloridas foram avaliadas depois de 18 meses de exposição natural no mesmo local (DORNELLES; CARAM; SICHIERI, 2015). Os resultados demonstraram a redução da refletância de 26,9% e 20,4% para superfícies brancas e 17,3%, 14% e 6,7% para superfícies frias de cor bege 1, bege 2 e vermelho respectivamente.

É consenso entre pesquisadores (BERDAHL et al., 2008; BERDAHL; AKBARI; ROSE, 2002; KÜLTÜR; TÜRKERI, 2012) que a redução da refletância já ocorre nos primeiros meses de exposição natural. Porém, não se sabe até o momento a parcela de contribuição de cada fator de degradação como: o crescimento microbiológico, deposição de material particulado (especialmente carbono oriundo da queima incompleta de combustíveis) e características do próprio material (rugosidade e porosidade) na alteração desta propriedade.

Considerando que a degradação da refletância é o caminho crítico para vida útil dos revestimentos frios é necessário incorporar às superfícies tecnologias que auxiliem na minimização dos efeitos externos para manutenção da propriedade ao longo do tempo.

2.2.2 Alternativas para ampliar a vida útil de revestimentos frios

As características da superfície dos revestimentos como espessura e rugosidade são responsáveis pelo desempenho térmico do material (NOVO et al., 2014). A rugosidade da superfície desempenha um papel importante para facilidade ou dificuldade de ancoragem de material particulado sobre a mesma. Uma superfície totalmente lisa pode melhorar a condição de limpeza do material. Neste caso, a inclinação de instalação influencia na facilidade de remoção das sujidades pela incidência de chuva ou limpeza.

A Figura 2.3 (a) e (b) apresenta imagens na escala macro e a microestrutural da flor de Lótus, exemplo da influência da morfologia nas propriedades de superfície. Na imagem (b) é possível visualizar um conjunto de estruturas piramidais capazes de impedir que gotas de água

molhem o plano. O material particulado presente na atmosfera permanece no topo da estrutura e é facilmente capturado e removido pelas gotas de água, tornando-a autolimpante.

Figura 2.3 – Flor de Lótus. (a) Imagem macroscópica; (b) Imagem microscópica da folha.
Fonte: (http://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_de_lotus).

A incorporação de soluções de autolimpeza às superfícies contribui para o aumento do desempenho dos revestimentos e, portanto, para a satisfação do usuário por motivos técnicos e estéticos. A solução encontrada na natureza inspira o aprimoramento dos materiais desenvolvidos para o ambiente construído, buscando maior eficiência no seu desempenho.

2.2.2.1 *Limpeza da superfície*

Do ponto de vista prático, a degradação pode ser dividida em duas categorias: uma reversível por limpeza e outra irreversível. A primeira está associada à limpeza para remoção de partículas ou crescimento de microrganismos sobre a superfície sem danificá-la. A segunda categoria refere-se à degradação irreversível, a qual implica em alterações físico-químicas das substâncias encontradas nas superfícies.

A limpeza das superfícies pode remover parcialmente o material particulado depositado e esta deve ser adequada ao revestimento para que não o danifique. Esta afirmação foi testada por Levinson et al. (2005) em estudo com diferentes procedimentos de limpeza: pano seco; limpeza com água; água com abrasão e detergente; hipoclorito de sódio com abrasão e água). Nesse estudo foram testados corpos de prova de membrana de PVC branca com refletância inicial de 0,8. As membranas de PVC foram retiradas de 15 locais depois de 5 a 8 anos de exposição natural. Dentre os métodos testados, verificou-se que o mais eficiente foi limpeza com hipoclorito de sódio com abrasão e água. A técnica removeu o material particulado depositado sobre a superfície, mas não foi eficaz para remoção de

microrganismos. Contudo, tornaram sem cor os cromóforos, responsáveis pela absorção da radiação solar.

Uma metodologia de limpeza similar foi testada por Ichinose; Inoue e Sakamoto (2009). Os autores observaram a recuperação da refletância próxima ao nível original, após limpeza dos corpos de prova com água, detergente neutro e abrasão com esponja macia. A metodologia aplicada removeu os contaminantes (material particulado) dos corpos de prova expostos por 31 e 102 dias ao ambiente natural.

Dornelles; Caram (2012) avaliaram a refletância de superfícies limpas após 3 e 5 meses de exposição natural. Os resultados obtidos demonstraram a recuperação parcial desta propriedade depois do procedimento de limpeza com água corrente e surfactante.

De acordo com os estudos apresentados a limpeza convencional é uma opção para recuperar parcialmente a refletância das superfícies. No entanto, Levinson et al. (2005) concluíram que não é possível prever esse comportamento, pois o material depositado sobre a superfície possui origens, características, níveis de fixação e quantidades distintas, o que impossibilita afirmar que uma única metodologia de limpeza será eficiente para todos os fatores que influenciam no escurecimento dos revestimentos.

Além da realização de limpeza convencional, outra opção para manter as propriedades de refletância ao longo do tempo é a aplicação de semicondutores com capacidade fotocatalítica aos revestimentos frios, tornando-os autolimpantes.

2.3 FOTOCATÁLISE

Os materiais fotocatalíticos são capazes de degradar partículas orgânicas presentes na superfície. A interação da radiação solar (região ultravioleta) com as partículas de TiO_2 e a água presente na atmosfera propiciam condições para a fotocatálise. O dióxido de titânio (anatásio) exposto à radiação UV recebe energia em quantidade compatível (3,2 eV) com a energia necessária para o deslocamento de elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando o par elétron-buraco (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O TiO_2 fotoativado carregado positivamente e negativamente faz com que os demais elementos presentes na atmosfera, propícios a receber ou doar elétrons, como O e H se combinem com TiO_2 . A combinação induz reações de oxidação-redução, formando hidroxilas ($\text{OH}^\cdot$) e superóxidos ($\text{O}_2^\cdot$), responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos presentes na atmosfera ou depositados sobre a superfície (CHEN; POON, 2009b; HUNGER; BROUWERS, 2009; MARANHÃO, 2009). A Figura 2.4 apresenta esquematicamente os fenômenos que ocorrem na superfície com TiO_2 ativado pela radiação UV.

Figura 2.4 - Processo da fotocatalise. Adaptada de: Scientific American (julho – 2008).

Fonte: (<http://www.scientificamerican.com>).

A fotocatalise é uma propriedade dos elementos chamados de semicondutores. A ampla utilização do TiO_2 dá-se em razão de sua fotoestabilidade, estabilidade química e não toxicidade (VALENTE et al., 2005). A eficiência desta propriedade depende das características da estrutura cristalina (rutilo ou anatásio), tamanho e quantidade de partículas de TiO_2 expostas à radiação UV (MARANHÃO, 2009).

Adicionalmente, a superfície se torna super-hidrofílica com a redução do ângulo de contato entre a água incidente e a superfície. A energia de superfície presente na interface entre sólido e líquido permite que haja um equilíbrio entre as forças atuantes gerando um molhamento completo da superfície (FINDENEGG; HERMINGHAUS, 1997), este fenômeno facilita a remoção das sujidades. As alterações da superfície promovidas pela fotocatalise e mudança no ângulo de contato tornam o sistema autolimpante, desodorizante e bactericida (MARANHÃO, 2009; NIKAIDO et al., 2009).

A propriedade da fotocatalise pode proporcionar a ampliação da vida útil dos revestimentos frios pela ação autolimpante, pois minimiza a alteração da refletância ao longo do tempo. A Figura 2.5 apresenta um gráfico comparativo de desempenho versus tempo da expectativa de vida útil de um revestimento comum versus revestimento com propriedade autolimpante.

Figura 2.5 – Expectativa de Desempenho x Tempo de superfícies comuns e superfície com propriedade autolimpante. (Fonte: Ana Paula Werle)

No gráfico da Figura 2.5 observa-se que há um acréscimo no tempo de vida útil a cada atividade de manutenção ($v1 - v2$) para um revestimento comum. No revestimento com TiO_2 há uma expectativa de acréscimo de vida útil sem a necessidade das atividades de limpeza e manutenção ($v1 - v3$). Nota-se que a manutenção não restabelece o desempenho original do produto, pois há o desgaste inerente do mesmo. Além disto, a realização desta atividade demanda energia, água, mão de obra e condições de acessibilidade aos locais a serem limpos.

A incorporação de TiO_2 com propriedades fotocatalíticas a um componente ou sistema construtivo pode transformar partes da edificação em elementos multifuncionais que colaboram para a melhoria do ambiente construído pela ampliação da sua vida útil com a redução na frequência de manutenção.

2.3.1 Fotocatálise do TiO_2 anatásio

Dentre os tipos de TiO_2 o rutilo é o mais estável termodinamicamente, já o anatásio e a brookita são convertidas em rutilo em altas temperaturas (NAKAMURA, 2012). Adicionalmente cada fase cristalina apresenta uma energia do par elétron-lacuna⁶ (E_g) específica de 3,0 eV para rutilo e 3,2 eV para anatásio. Este último apresenta energia de par elétron-lacuna compatível com a energia fornecida pela radiação UV do espectro solar, cujos comprimentos de onda são inferiores a 386nm (NAKAMURA, 2012; ÂNGELO et al., 2013a).

⁶ Diferença de energia entre a banda de condução (bc) e banda de valência (bv) (NAKAMURA, 2012).

Segundo Ângelo et al. (2013) existem três condições para a fotocatalise do TiO_2 . A primeira está relacionada à habilidade do TiO_2 em absorver energia proveniente da radiação solar. Essa característica propicia energia ao par elétron-lacuna, responsável pela instabilidade de cargas do TiO_2 (condição para doar e receber elétrons). A segunda condição é a interação entre o TiO_2 e a umidade necessária para que as reações de oxi-redução ocorram e a terceira está relacionada com a eficiência das reações que ocorrem na superfície do material. Essa eficiência depende dos sítios de ativação de TiO_2 (área de superfície de TiO_2 disponível para ativação pela absorção de fótons provenientes da radiação solar) e das características das partículas (tamanho, dispersão e forma).

Para que o processo oxidativo avançado (POA) ocorra é necessário que alguns fatores corroborem com o fenômeno da fotocatalise, como por exemplo: presença de oxigênio, concentração de matéria orgânica, intensidade de luz, umidade relativa, temperatura e pH da superfície (FERREIRA, 2005; ÂNGELO et al., 2013).

O fenômeno da fotocatalise depende da intensidade de radiação. De acordo com Ferreira (2005) a velocidade das reações de oxi-redução aumenta com o aumento da intensidade de radiação. Porém esta relação chega a uma constante a partir do momento em que a recombinação do par elétron-buraco, que gera as reações de oxi-redução, não acompanha o aumento da intensidade de radiação.

Outro fator a ser considerado é a concentração e a natureza da matéria orgânica depositada sobre a superfície. Conforme Ferreira (2005) e Martinez et al. (2014), a alta concentração de material orgânico pode diminuir a taxa de degradação pela formação de uma camada espessa sobre as partículas de TiO_2 . Desta forma impede-se a chegada de radiação UV sobre as partículas, dificultando sua interação com o meio. Este fator também foi reportado por Ângelo et al. (2013), cujo trabalho demonstrou que em ambientes com maiores concentrações de gases nitrosos (NO_x) houve menor taxa de fotodegradação por área recoberta de TiO_2 .

Além disso, o pH do meio é um fator determinante para a fotocatalise, principalmente em condições aquosas, por exemplo, para fins de tratamento de água. A alteração do pH pode agir na interface do meio com a partícula de TiO_2 , modificando as características da superfície que influenciam no desempenho da degradação de matéria orgânica pela fotocatalise (FERREIRA, 2005).

A quantidade de área de TiO_2 disponível na superfície é um fator crucial para a eficiência da fotocatalise (HERRMANN, 2010; MARTINEZ et al., 2011; ÂNGELO et al., 2013). A partir do trabalho realizado para fins de despoluição do ar, Martinez et al. (2011)

constatarem que a quantidade de TiO_2 ideal para eficiência do processo de fotocatalise está diretamente relacionada à área exposta aos poluentes a serem degradados. Portanto, é fundamental a atenção à formulação dos revestimentos contendo TiO_2 , pois os demais insumos utilizados presentes podem sobrepor-se às partículas de TiO_2 , impedindo-as de receber energia e estar em contato com a matéria orgânica a ser degradada.

2.3.2 Aplicações da fotocatalise

Por tratar-se de um material de fácil acesso, com características de estabilidade química, não tóxico e com custo razoável (ÂNGELO et al., 2013a), o TiO_2 é o material mais usado para processos de degradação de poluentes. A eficiência do TiO_2 para este propósito é consenso entre as pesquisas que abordam o tema (GUMY et al., 2006; MENDES; BELLATO; NETO, 2009; AI et al., 2011; SHENG et al., 2013). Os trabalhos recentes estão focados na maximização do desempenho dos produtos formulados com TiO_2 e na aplicação destas soluções inovadoras aos mais variados setores.

A aplicação de TiO_2 para fins ambientais ocorre em diversas áreas, com especial atenção aos sistemas de purificação do ar e despoluição da água. No tratamento da água, sua aplicação tem o objetivo de degradar substâncias perigosas e eliminar agentes infecciosos. Nesse caso, a sua aplicação pode ser feita por meio de nano fibras incorporadas às membranas que funcionam como filtros (ZHANG et al., 2014) ou associado a outros compostos como nano tubos de carbono, por exemplo. Os tubos ou fibras de carbono atuam como suporte para o TiO_2 para as reações de oxi-redução (LEE; PARK, 2013). Esta associação tem o objetivo de formar estruturas híbridas que maximizam a ação fotocatalítica.

Na agricultura o TiO_2 é empregado na remoção de resíduos de pesticidas, desodorização e cultura hidropônica. Na medicina utiliza-se TiO_2 em tratamentos contra o câncer, utilização em cateteres e revestimentos para centros cirúrgicos (LEE; PARK, 2013).

No setor da construção civil o TiO_2 é utilizado em ambientes internos e externos com o objetivo de agregar propriedades autolimpante, bactericida e de despoluição do ar aos produtos. Para o uso interno a aplicação do TiO_2 está focada em produtos como: azulejos, papel de parede, cortinas e vasos sanitários, entre outros. Em ambientes externos aplica-se TiO_2 em tintas, vidros, telhas, toldos, elementos pré-moldados de concreto, confecção de argamassas de revestimentos e blocos de pavimentação. Estradas e túneis são outro exemplo de aplicação do TiO_2 aos elementos de concreto (guarda-rodas e paredes) para reduzir a concentração de óxidos nitrosos e realizar a autolimpeza do ambiente.

A aplicação em vidro e a aplicação em matrizes cimentícias almejam consolidar as propriedades de autolimpeza e purificação do ar simultaneamente. A aplicação em vidros é feita pelo sistema solgel que solidariza as partículas de TiO_2 sobre o vidro em um processo a quente. Já nos produtos cimentícios a incorporação de TiO_2 pode ser feita sobre a superfície como pós-tratamento ou incorporado à mistura cimentícia. Independente da forma de aplicação do TiO_2 existe a necessidade de garantir que as partículas estejam fixadas e disponíveis na superfície para interação com a radiação solar.

2.4 PRODUTOS CIMENTÍCIOS AUTOLIMPANTES COM PRINCÍPIO FOTOCATALÍTICO

A literatura apresenta estudos sobre anatásio aplicado em produtos de matriz cimentícia, como blocos de concreto (HUNGER; BROUWERS, 2009), blocos de pavimentação (CHEN; POON, 2009b), pré-moldados de concreto, argamassas de revestimento e cimento formulado com TiO_2 (TX ACTIVE®, 2006) comercializado pela empresa Italcementi Group.

A aplicação do TiO_2 às matrizes cimentícias tem sido feita pela adição de TiO_2 à mistura da argamassa ou concreto (HÜSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; CHEN; POON, 2009a; AÏSSA et al., 2011; SUGRAÑEZ et al., 2013) ou pela sobreposição de uma camada superficial ou “*coating*” contendo TiO_2 sobre o substrato cimentício (SMITS et al., 2013).

A Tabela 2.2 exhibe uma relação de trabalhos que adicionaram TiO_2 à argamassa. Os dados apresentados focam no fornecedor e nome do produto, área específica BET⁷ e percentual de TiO_2 utilizado em cada estudo.

⁷ O método para medida de área específica **BET** preconizado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller (1938) consiste na adsorção física de moléculas de um gás inerte na superfície externa e na superfície interna de todos os poros abertos e interligados das partículas do sólido ensaiado.

Tabela 2.2 - Trabalhos que adicionaram TiO_2 às argamassas.

Referência	Fornecedor e nome comercial do TiO_2	Área de Superfície Específica - ASE (m^2/g)	% de TiO_2 (em relação à massa de cimento)	Composição da argamassa
Cassar (2005)	A*	11, 10 e 85	2	Argamassa com cimento branco (não apresenta detalhes da mistura).
	B*	10		
	C*	85		
Bonafous et al. (2009)	AHR – Ti oxide Company	150, 150, 15-25	1, 2, e 5	Argamassa com cimento comum e cimento branco Traço: 1 (cimento): 3 (areia): 0,5 (água).
	AT1 – Millenium	150		
	PC105 - Millenium	15-25		
Ruot et al. (2009)	PC – 105 Millenium	85	0, 1, 3 e 5	Argamassas e pastas com cimento comum. Proporções: 30% (cimento), 65% (areia), 5% (filler calcário) e A/c = 0,33.
Zhang; Tanadi e Li (2010)	80% anatásio e 20% rutilo*	50	0, 1, 2, 4, e 6	Argamassa com cimento comum. Traço: 1 (cimento): 2,5 areia: 0,5 (água).
Aïssa et al. (2011)	PC – 105 Millenium	85	0, 5, 10 e 20	Argamassa com cimento branco. Traço: 2/9 (cimento + TiO_2): 6/9 areia: 1/9 água.
Sugrañez et al. (2013)	P25 - Degussa	50	1 (mantido em todas as misturas)	Argamassa com cimento comum. Seis tipos de argamassa mantendo 14% de cimento, A/C = 1,3, alterando somente as quantidades de filler (calcita) e dolomita.
Diamanti et al. (2013)	*	**	5	Argamassa com cimento branco. Traço: 1 (cimento): 2 (areia): 0,63 (água).
Krishnan et al. (2013)	80% anatásio e 20% rutilo*	50	2 e 4	Argamassa com cimento comum. Traço: 2,5 (areia/cimento) : A/C = 0,5
Feng et al. (2013)	Kaier Corp. (China)	**	0,1; 0,5; 1 e 1,5	Argamassa com cimento comum. A/C = 0,4 + areia.
Fiore et al. (2013)	*	**	5	Argamassa com cimento branco 25% cimento.

*Fabricante de TiO_2 não informado.

**Não apresenta resultados da área de superfície específica pelo método BET.

Na formulação das argamassas listadas há autores que adicionam desde 0,02% (KUO; CHEN, 2011) a 20% (AÏSSA et al., 2011) de massa de TiO_2 em relação à massa de cimento da mistura. Portanto a quantidade efetiva adicionada depende da concentração de cimento na formulação. Nota-se uma tendência ao uso de pequenas concentrações de TiO_2 em razão de sua área específica elevada ($50 - 150\text{m}^2/\text{g}$) que dificulta o processamento da suspensão e custo elevado ($\sim\text{R\$ } 140,70/\text{kg}^8$).

Os estudos sobre a fotocatalise de TiO_2 em matrizes cimentícias abordam degradação de gases NO_x (AÏSSA et al., 2011; GUO; POON, 2013; HÜSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; SUGRAÑEZ et al., 2013) e potencial de autolimpeza (KRISHNAN et al., 2013). As análises verificam a remoção dos gases poluentes atmosféricos e degradação de matéria orgânica por meio da diferença de concentração de gases e descoloração de corantes respectivamente. Há estudos que investigam a microestrutura das matrizes cimentícias com TiO_2 e fazem uma correlação entre a estrutura de poros e a eficiência fotocatalítica (CHEN; POON, 2009).

As especificações das misturas variam de acordo com cada pesquisa. Cada trabalho é único e contribui para o avanço de métodos e entendimento da função autolimpante em matrizes cimentícias. Dentre as pesquisas consultadas poucas abordam o tema da durabilidade dos produtos cimentícios que utilizam TiO_2 . Esse tema é pertinente, uma vez que são necessários estudos que comprovem a eficiência da atividade fotocatalítica ao longo do tempo.

A forma como que se realiza a adição do TiO_2 na mistura pode influenciar na dispersão das partículas na matriz. Para tanto, Diamanti et al. (2013) realizaram a adição de TiO_2 em duas etapas. Na primeira etapa foram adicionados 3% de TiO_2 na forma de pó com os demais insumos secos da argamassa, na segunda etapa foram adicionados 2% de TiO_2 na forma de suspensão aquosa à mistura.

A opção pela adição de suspensão aquosa com TiO_2 também foi utilizada no trabalho de Feng et al. (2013), no qual submeteram a suspensão ao tratamento prévio de vibração ultrassônica de 30 minutos para alcançar a dispersão das partículas. Após este processo, a suspensão foi adicionada aos insumos secos e misturada em misturador comum para argamassas.

A adição de TiO_2 à mistura assume que grande parte das partículas de TiO_2 estará distribuída na espessura aplicada, ou seja, estarão encapsuladas sem contato com a radiação

⁸ Valor pago para o produto P25 – Degussa em 2013.

UV e matéria orgânica a ser degradada. Considerando esse aspecto pesquisadores como Chen; e Poon (2009b); Sugrañez et al. (2013) avaliaram a influência da microestrutura dos sistemas com TiO_2 . Sugrañez et al. (2013) constataram que a presença de macroporos na superfície com TiO_2 gera melhor desempenho fotocatalítico, pois há um acréscimo de área passível de receber radiação UV.

Com intuito de evitar que o TiO_2 permaneça encapsulado na espessura da argamassa Maranhão (2009) apresentou uma técnica de pós-tratamento sobre a matriz cimentícia que consiste na fixação de anatásio sobre substrato cimentício previamente hidrofugado. De acordo com o autor, o sistema é inerentemente mais eficaz do que a mistura do anatásio dentro da matriz cimentícia, pois maximiza a exposição das partículas de TiO_2 à radiação UV para fotoativação. O autor demonstrou que a fixação das mesmas sobre a camada de hidrofugante ocorre pelas reações de polimerização entre o TiO_2 e o hidrofugante (base de silano-siloxano). No referido trabalho foram aplicadas suspensões aquosas com 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1% e 2% de TiO_2 P25 calculados em relação à massa de água, sobre o substrato cimentício hidrofugado.

A avaliação das ligações químicas entre TiO_2 e hidrofugante também foi o objeto do estudo de Guan; Lu e Yin (2003). Os autores investigaram as ligações químicas por meio da técnica de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A metodologia foi reproduzida por Maranhão (2009) como método comprobatório da existência das ligações químicas formadas entre os produtos. De acordo com o autor as alterações no perfil da amostra contendo hidrofugante e TiO_2 em relação às amostras de TiO_2 e hidrofugante isolados constituem a comprovação da ligação química formada entre as partículas e a camada de hidrofugante. Adicionalmente, a técnica apresentada por Maranhão (2009) evita que as partículas de TiO_2 sejam cobertas por carbonatos oriundos do processo de hidratação e carbonatação do cimento.

O desempenho das rotas de produção de materiais com TiO_2 (adição à mistura e pós-tratamento) necessitam de estudos que avaliem a durabilidade da eficiência fotocatalítica ao longo do tempo. Especialmente para comprovar a fixação das partículas de TiO_2 sobre a superfície que está exposta à ação da chuva, abrasão e atividades de limpeza.

2.5 DURABILIDADE DO AUTOLIMPANTE EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Até o momento não existe conhecimento consolidado sobre a durabilidade de materiais autolimpantes que utilizam anatásio em processos fotocatalíticos. Sabe-se que o anatásio é estável e de longa vida útil (XU; ZHANG, 2009). No entanto, sistemas que

utilizam partículas de anatásio fixadas sobre a superfície estão suscetíveis à ação de agentes externos e possivelmente menos duráveis. Comprovando a ação destes fatores Diamanti; Ormellese e Peddeferri (2008) relataram a lixiviação da camada superficial com TiO_2 após 70 dias de exposição natural, evidenciando problemas de fixação das partículas sobre a superfície cimentícia.

Tanto na aplicação de pós-tratamento quanto na adição de TiO_2 às matrizes cimentícias, o crescimento de microrganismos (DIAMANTI; ORMELLESE; PEDEFERRI, 2008) e a deposição de poluentes presentes na atmosfera (ICHINOSE; INOUE; SAKAMOTO, 2009) podem contribuir para a redução do desempenho ao longo do tempo, pois seu acúmulo em excesso pode bloquear a interação entre o semicondutor e a radiação UV.

Sistemas produzidos pela adição de anatásio à matriz cimentícia apresentam redução progressiva do desempenho ao longo do tempo que pode ser constatada na imagem da igreja Dives in Misericórdia em Roma (Figura 2.6), onde se identificam áreas escurecidas nas fachadas. Maury e De Belie (2010) constataram mudança perceptível de cor após sete anos de exposição. Para os autores a presença de TiO_2 na argamassa foi eficaz, pois retardou a mudança da coloração na fachada. O escurecimento observado demanda ações de manutenção para recuperar sua aparência original, mesmo com a adição de TiO_2 na sua formulação.

Figura 2.6 - Templo Dives in Misericórdia.
(Fonte – Kurkista – janeiro de 2011(<http://kurkista.fi>)).

A atividade fotocatalítica do TiO_2 ao longo do tempo também foi avaliada por Krishnan et al. (2013). Nesse trabalho os autores incorporaram 2% de TiO_2 na argamassa e verificaram a eficiência da atividade fotocatalítica pela descoloração de corante exposto a condições de envelhecimento acelerado com duração de 2500h de exposição UV, equivalente há 2,4 anos. Após o teste, constataram a eficiência da aplicação de 15% de adição de TiO_2 na

superfície (aplicação de 3 camadas de revestimento) pela degradação de 95% do corante rodamina B.

A exposição de revestimento com TiO_2 às condições aceleradas também foi adotada por Fiore et al. (2013). Porém neste caso foi aplicada uma camada de 3 mm de revestimento cimentício com TiO_2 sobre peças de concreto armado para avaliar a influência da adição do do semiconductor na velocidade de corrosão da armadura. Para tanto, os corpos de prova foram submetidos a testes acelerados de carbonatação em ambiente de 35°C , umidade relativa (UR) entre 30 – 80% (variando a cada 12h) e 5% de CO_2 em câmara contendo lâmpadas fluorescentes como fonte de radiação UV. Após 14 dias de exposição constataram que os corpos de prova com a fina camada de TiO_2 apresentaram menor profundidade de carbonatação em relação aos corpos de prova sem TiO_2 , comprovando que a adição destas partículas foi responsável pelo refinamento da rede de poros. No entanto, aos 21 dias de exposição todos os corpos de prova estavam completamente carbonatados devido ao elevado teor de CO_2 do meio. Nesse estudo foi avaliada somente a profundidade de carbonatação e não houve avaliação detalhada de questões relativas às alterações na superfície do material (possível sobreposição de CaCO_3 às partículas de TiO_2).

O desempenho da fotocatalise em materiais cimentícios ao longo do tempo sofre influência direta da forma de incorporação das partículas de TiO_2 aos revestimentos. A opção pela adição de TiO_2 à mistura não é 100% eficiente, pois mantém boa parte das partículas encapsuladas, sem interação com a radiação solar e pela possibilidade de sobreposição das partículas por CaCO_3 proveniente do fenômeno de carbonatação do cimento sobre a superfície. No entanto esta alternativa pode beneficiar-se do processo de lixiviação ou abrasão superficial que pode expor camadas internas que contém TiO_2 , enquanto a opção pelo pós-tratamento pode evitar a sobreposição das partículas pelo CaCO_3 e maximizar a exposição do TiO_2 à radiação solar. Contudo, o processo de lixiviação pode degradar a camada com TiO_2 da superfície.

Percebe-se vantagens e desvantagens de ambas as soluções de aplicação do TiO_2 aos revestimentos cimentícios. Por este motivo os estudos de durabilidade em ambas as alternativas são imprescindíveis para a definição da melhor técnica de aplicação de TiO_2 aos produtos cimentícios.

2.6 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A aplicação de metodologias de avaliação de vida útil é complexa em função da falta de informações sobre o desempenho de materiais e sistemas construtivos, especialmente as soluções inovadoras;

Existem diferentes agentes e mecanismos de degradação que podem atuar sobre o material aplicado a uma edificação. A velocidade de degradação depende da agressividade do meio de exposição e características dos materiais;

Revestimentos frios estão sujeitos à degradação. Em alguns casos a degradação pode causar o escurecimento da superfície, alterando suas propriedades de refletância e emissividade. A minimização da degradação da refletância ao longo do tempo é o caminho crítico;

A realização da limpeza pode recuperar parcialmente a propriedade de refletância, a qual pode ser feita tradicionalmente (água, surfactante e abrasão) ou utilizar a tecnologia da fotocatalise aplicada ao revestimento para promover a autolimpeza das superfícies e consequente manutenção de suas propriedades;

A aplicação de TiO_2 fotocatalítico (anatásio) aos revestimentos proporciona propriedades de autolimpeza para superfícies expostas à radiação UV. No entanto, os fatores que influenciam na sua durabilidade necessitam ser estudados.

A incidência de chuva ou limpeza convencional é necessária para a remoção das sujidades, mas também pode ser responsável pela lixiviação das partículas de anatásio e comprometer o funcionamento da autolimpeza ao longo do tempo.

A durabilidade do TiO_2 aplicado superficialmente ou adicionado à matriz cimentícia para manutenção das propriedades frias do revestimento depende das características do local de exposição, portanto é necessária a investigação do comportamento dos mesmos em diferentes condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 15220. **Desempenho térmico de edificações Parte 1: Definições, símbolos e unidades**. [s.l.] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 2003.

AİSSA, A. H. et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2 . Case study of formaldehyde removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 1–8, 2011.

AI, Z. et al. NO Treated TiO_2 as an Efficient Visible Light Photocatalyst for NO Removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 1, p. 361–367, 2011.

AKBARI, H. et al. **Cool colored roofs to save energy and improve air quality** International Conference “Passive and Low Energy Cooling 89 for the Built Environment”,. **Anais...** In: INTERNATIONAL CONFERENCE “PASSIVE AND LOW ENERGY COOLING 89 FOR THE BUILT ENVIRONMENT”,. Grécia: 2005

AKBARI, H. et al. **Cool Color Roofing Materials**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://heatiland.lbl.gov/publications/cool-color-roofing-materials>>. Acesso em: 29 jul. 2015.

ÂNGELO, J. et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.

ASHRAE 90.1. **Energy Standard for Buildings Except Low-Rise Residential Buildings**. [s.l.] American Society of Heating and Ar-Conditioning Engineers, 2013.

ASHRAE 90.2. **Energy Efficient Design of Low-Rise Residential Buildings**. [s.l.] American Society of Heating and Ar-Conditioning Engineers, 2007.

ASHRAE 189.1. **Standard for the Design of High-Performance Green Buildings**. [s.l.] American Society of Heating and Ar-Conditioning Engineers, 2014.

ASTM E1980. **Stabdar Practice for Calculating Solar Reflectance Index of Horizontal and Low-Sloped Opaque Surfaces**. [s.l.] ASTM International, 2011. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/E1980.htm>>.

BERDAHL, P. et al. Weathering of roofing materials – An overview. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 423–433, 2008.

BERDAHL, P.; AKBARI, H.; ROSE, L. S. Aging of reflective roofs: Soot deposition. **OpticsInfoBase**, p. 2355–2360, 2002.

BOJAN, S. **Lifetime performance assessment of thermal systems: studies on building, solar and district heating applications**. Stockholm: Centre for Built Environment, Building Materials Technology, KTH Research School, University of Gävle, 2009.

BONAFIOUS, L. et al. **Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use**, 2009.

CALLISTER JR, W. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 7. ed. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.

CASSAR, L. **Nanotechnology and photocatalysis in cementitious materials**. In: NICOM2. Bilbao: 2005. Disponível em: <http://www.italcementi.it/NR/rdonlyres/F640E13E-2D29-4472-B647-066825FCCFDF/0/doc_NanotechnologyPhotocatalysis.pdf>

CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic Cementitious Materials: Influence of the Microstructure of Cement Paste on Photocatalytic Pollution Degradation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 8948–8952, dez. 2009a.

CHEN, J.; POON, C C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899–1906, 2009b.

Cool roofing and the codes. , [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/CRRC_Codes_&_Programs_update.pdf>

CRRC. **Cool Roof Rating Council**. Disponível em: <<http://www.coolroofs.org/>>. Acesso em: 6 jul. 2011a.

CRRC. **Green Building Programs**, [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/Cool_Roof_Ratings_Codes_and_Programs021710.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2015b

CRRC. **Title 24 Update: Summary of 2013 Changes to California's Cool Roof Requirements**, [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/Title24_2013_Update_Summary.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2015c

DAVIES, H.; WYATT, D. Appropriate use of the ISO 15686-1 factor method for durability and service life prediction. **Building Research & Information**, v. 32, n. 6, p. 552–553, 2004.

DIAMANTI, M.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1349–1353, 2008.

DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.

DORNELLES, K. A.; CARAM, R. M. **Impactos da exposição ao intemperismo natural sobre as refletâncias de tintas para cobertura de edifícios**XIV ENTAC. **Anais...** In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Juiz de Fora: 2012

DORNELLES, K.; CARAM, R.; SICHIERI, E. Natural Weathering of Cool Coatings and its Effect on Solar Reflectance of Roof Surfaces. **Energy Procedia**, v. 78, p. 1587–1592, 2015.

DORNELLES, K.; SICHIERI, E. **Efeitos do intemperismo natural sobre a refletância de tintas brancas para coberturas**. 2014. Disponível em:
<http://www.infohab.org.br/entac2014/artigos/paper_770.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2016

DOULOS, L.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. Passive cooling of outdoor urban spaces. The role of materials. **Solar Energy**, v. 77, p. 231–249, 2004.

ECRC. **coolroofs-eu-crc.eu**. Disponível em: <<http://coolroofs-eu-crc.eu/>>. Acesso em: 17 out. 2011.

ENERGY STAR. **Energy Star Qualified Homes, Version 3 (Rev 03) National Program Requirements**, 2011. Disponível em:
<http://inspectbeforebuying.com/ES_NationalProgramRequirements_v3.pdf>. Acesso em: 29 jul. 2015

EPA. **Home : ENERGY STAR**. Disponível em: <<http://www.energystar.gov/>>. Acesso em: 6 jul. 2011.

FENG, D. et al. Portland cement paste modified by TiO₂ nanoparticles: a microstructure perspective. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 33, p. 11575–11582, 2013.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto secundário**. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2005.

FINDENEGG, G. H.; HERMINGHAUS, S. Wetting: Statics and dynamics. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 2, n. 3, p. 301–307, 1997.

FIORE, A. et al. Preliminary experimental study on the effects of surface-applied photocatalytic products on the durability of reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 137–143, 2013.

GLUCH, P.; BAUMANN, H. The life cycle costing (LCC) approach: a conceptual discussion of its usefulness for environmental decision-making. **Building and Environment**, v. 39, n. 5, p. 571–580, 2004.

GUAN, K.; LU, B.; YIN, Y. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films. **Surface and Coatings Technology**, v. 173, n. 2-3, p. 219–223, 2003.

GUMY, D. et al. Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 76–84, 2006.

GUO, M.-Z.; POON, C.-S. Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO₂. **Building and Environment**, v. 70, p. 102–109, 2013.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

HUNGER, M.; BROUWERS, H. J. H. **Excellence in concrete construction through innovation : proceedings of the international conference on concrete construction, Kingston University, London, UK, 9-10 September 2008**. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2009.

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

ICHINOSE, M.; INOUE, T.; SAKAMOTO, Y. Long-term performance of high-reflectivity exterior panels. **Building and Environment**, v. 44, n. 8, p. 1601–1608, 2009.

JOHN, V. M.; SATO, N. M. N. Durabilidade de componentes da construção. In: **Coletânea Habitar**. Rio de Janeiro: Miguel Aloysio Sattler e Fernando Oscar Ruttkay Pereira, 2006. v. 7p. 296.

KRISHNAN, P. et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309–316, 2013.

- KÜLTÜR, S.; TÜRKERİ, N. Assessment of long term solar reflectance performance of roof coverings measured in laboratory and in field. **Building and Environment**, v. 48, p. 164–172, fev. 2012.
- KUO, C.-C.; CHEN, Y.-R. A new method to characterizing surface roughness of TiO₂ thin films. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 49, n. 3, p. 410–414, 2011.
- LEE, S.-Y.; PARK, S.-J. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 1761–1769, 2013.
- LEVINSON, R. et al. Effects of soiling and cleaning on the reflectance and solar heat gain of a light-colored roofing membrane. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7807–7824, 2005.
- LEVINSON, R. et al. Methods of creating solar-reflective nonwhite surfaces and their application to residential roofing materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 4, p. 304–314, 2007.
- LEVINSON, R.; AKBARI, H.; REILLY, J. C. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. **Building and Environment**, v. 42, n. 7, p. 2591–2605, 2007.
- LIBBRA, A. et al. Spectral response data for development of cool coloured tile coverings. **Optics & Laser Technology**, v. 43, p. 394–400, 2009.
- MARANHÃO, F. L. **Método para redução de mancha nas vedações externas de edifícios**. 2009. 107 p. Tese - Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- MARTEINSSON, B. Durability and the factor method of ISO 15686-1. **Building Research & Information**, v. 31, n. 6, p. 416–426, 2003.
- MARTINEZ, T. et al. Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p. 1808–1816, 2011.
- MARTINEZ, T. et al. Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 89, p. 115–125, 2014.
- MATTOS, M. C. **Planejamento da vida útil na construção civil: Uma metodologia para a aplicação da Norma de Desempenho (NBR 15575) em sistemas de revestimentos de pintura**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- MAURY, A.; DE BELIE, N. Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen TiO₂: propiedades auto-limpiantes. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 298, p. 33–50, 2010.
- MENDES, G.; BELLATO, C. R.; NETO, J. DE O. M. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1471–1476, 2009.

NAKAMURA, L. K. O. **Atividade Fotocatalítica de Filmes Nanoestruturados de Dióxido de Titânio Incorporados com Nanopartículas de Metais Nobres**. Ipen: Universidade de São Paulo, 2012.

NIKAIDO, M. et al. Photocatalytic behavior of TiO₂ nanoparticles supported on porous aluminosilicate surface modified by cationic surfactant. **Advanced Powder Technology**, v. 20, n. 6, p. 598–604, 2009.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.

NOVO, M. M. M. et al. Fundamentos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. **Cerâmica** 60, p. 22–33, 2014.

PRADO, R. T. A.; FERREIRA, F. L. Measurement of albedo and analysis of its influence the surface temperature of building roof materials. **Energy and Buildings**, v. 37, p. 295–300, 2005.

RIVERO ALBISTUR, R. O. **Arquitetura e clima: acondicionamento térmico natural**. Porto Alegre: D.C. Luzzatto : Ed. da Universidade, 1986.

RUOT, B. et al. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SANTAMOURIS, M.; GEORGAKIS, C.; NIACHOU, A. On the estimation of wind speed in urban canyons for ventilation purposes—Part 2: Using of data driven techniques to calculate the more probable wind speed in urban canyons for low ambient wind speeds. **Building and Environment**, v. 43, p. 1411–1418, 2008.

SHENG, H. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO₂: Common effect of anions for high hole-availability by water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 212–218, 2013.

SMITS, M. et al. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

SUGRAÑEZ, R. et al. Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. **Building and Environment**, v. 69, p. 55–63, 2013.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; AKBARI, H. Estimating the effect of using cool coatings on energy loads and thermal comfort in residential buildings in various climatic conditions. **Energy and Buildings**, v. 39, p. 1167–1174, 2007.

TX ACTIVE®. **Tx active®: presentation of the first active solution to the problem of pollution**, 2006. Disponível em:

<http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/2062CB8F-6FAB-4C3B-86EB-28AE17D68913/0/Comunicato_TXActive_UK.pdf>

UEMOTO, K. L.; SATO, N. M. N.; JOHN, V. M. Estimating thermal performance of cool colored paints. **Energy and Buildings**, v. 42, p. 17–22, 2010.

USGBC; LEED. **United States Green Building Council Leadership in Energy and Environmental Design**, [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/USGBCLEEDupdate_2006_2_13JH.pdf>

VALENTE, J. P. S. et al. Síntese e caracterização textural do catalisador CeO₂/TiO₂ obtido via sol-gel: fotocatalise do composto modelo hidrogenoftalato de potássio. **Eclética Química**, v. 30, n. 4, 2005.

XU, H.; ZHANG, L. Controllable one-pot synthesis and enhanced photocatalytic activity of mixed-phase TiO nanocrystals with tunable brookite/rutile ratios. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 5, p. 1785–1790, 2009.

ZHANG, S. IN-H.; TANADI, D.; LI, W. **Effect of photocatalyst TiO₂ on workability, strenght, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment**. In: 35TH CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES. Singapore: 2010. Disponível em:
<http://www.cipremier.com/e107_files/downloads/Papers/100/35/100035009.pdf>

ZHANG, X. et al. Fabrication of nanostructured TiO₂ hollow fiber photocatalytic membrane and application for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 314–322, 2014.

3 CARACTERIZAÇÃO DE TiO_2 DE DIFERENTES PROCEDÊNCIAS

Tem só TiO_2 nesse TiO_2 ?

3.1 INTRODUÇÃO

O semicondutor TiO_2 tem sido estudado em diferentes aplicações que almejam propriedades autolimpantes. Na natureza o TiO_2 pode ser encontrado em três diferentes formas cristalinas: rutilo, anatásio e broquita. A exposição do anatásio à radiação UV em ambiente com umidade tem a capacidade de gerar radicais hidroxilas ($\text{OH}^\cdot$) e superóxidos ($\text{O}_2^\cdot$). Estes são responsáveis pelas reações de oxi-redução (MENDES; BELLATO; NETO, 2009) que degradam a matéria orgânica depositada sobre a superfície. Adicionalmente ocorre a redução do ângulo de contato entre as gotas de água e a superfície, tornando-a superhidrofílica, facilitando o arraste das sujidades pelo molhamento.

Como as reações de fotocatalise ocorrem na estrutura da superfície das partículas a etapa de caracterização do TiO_2 é crucial para o entendimento das características e propriedades desse material nas escalas macro e micro. Para tanto se utilizam diferentes técnicas para análise das partículas com o objetivo de potencializar suas propriedades fotocatalíticas (ASILTURK et al., 2006; ARAÑA et al., 2009; KUO; CHEN, 2011; LEÓN-RAMOS et al., 2010; ZHU et al., 2010).

Os dados fornecidos pelos fabricantes são incompletos, pois os mesmos informam somente a fase principal do produto (anatásio) e área de superfície específica. Portanto, questiona-se se existem e quais são as diferenças entre TiO_2 comercializado como anatásio, e de que forma estas especificidades podem influenciar no desempenho da fotocatalise.

O objetivo desse capítulo foi explorar as características e propriedades das partículas de TiO_2 anatásio para verificar as diferenças entre produtos por meio de diferentes técnicas. As análises foram realizadas em três amostras de TiO_2 em pó provenientes do mercado (Millenium, P25 – Degussa e US NANO). Estes foram comparados com TiO_2 sintetizado em laboratório (LPC - Laboratório de Processos Cerâmicos), cuja rota de fabricação é conhecida.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram testadas quatro amostras de TiO_2 para avaliação das suas características físico-químicas.

3.2.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foram utilizados TiO_2 comercialmente disponíveis: P25 (Degussa), Titanium - IV (US NANO) e TiONA (Millenium), assim como amostra de TiO_2 sintetizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) – Escola Politécnica da USP, pelo método Pechini⁹ (MIAGAVA, 2015).

3.2.2 Análise química e mineralógica

3.2.2.1 Análise química por fluorescência de raios X

Foi realizada análise química semi-quantitativa (sem padrões) avaliando elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X (Axios Advanced, PANalytical). A perda ao fogo foi determinada a 1.050°C por uma hora.

3.2.2.2 Difração de raios X

A determinação da composição mineralógica foi realizada com amostra em pó, compactada manualmente e submetida ao ensaio no equipamento Phillips, MDP 1880. Os padrões foram obtidos em difratômetro X'Pert Phillips, utilizando radiação $\text{CuK } \alpha$, de (2,5° - 70°) 2 θ , com tempo de coleta de 1s. A interpretação dos dados foi feita com software X'Pert Highscore com a base de dados PDF2/ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (2003) e PAN – ICSD – *PANanalytical Inorganic Crystal Structure Database* (2007).

3.2.2.3 Espectroscopia Raman

Realizado para identificar os elementos presentes na superfície do TiO_2 . O ensaio foi executado à temperatura ambiente usando laser Spectra Physics Kr + íon no comprimento de onda de 647,1 nm. Os feixes de luz refletidos foram analisados com Espectrômetro Raman

⁹ O método Pechini consiste em formar um poliéster em que os cátions de interesse ficam distribuídos homogeneamente por toda a cadeia do polímero e a sua pirólise, em temperaturas entre 500 e 900 °C, resulta em cristaltos de óxidos. Para obtenção do óxido o precursor polimérico de TiO_2 foi preparado a partir da adição de isopropóxido de titânio em etileno glicol previamente aquecido a 40 °C e o ácido cítrico foram adicionados a 70 °C. A temperatura foi elevada a 120 °C, ponto em que ocorre a poliesterificação, e o produto final é uma resina límpida e homogênea. A resina resultante foi parcialmente pirolisada a 450 °C durante 4 horas utilizando uma baixa taxa de aquecimento (1 °C·min⁻¹). O material foi desaglomerado e o término da pirólise foi realizado a 500 °C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. Nesta segunda etapa de queima o tempo de tratamento foi de 15 horas. (MIAGAVA, 2015).

Dilor XY, equipado com dispositivos ópticos multicanal de carga acoplada com detector de refrigeração por nitrogênio líquido.

3.2.2.4 *Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

Determinação das características químicas da superfície das partículas utilizando célula DRIFT em equipamento Thermo-Nicolet Magna 560, Nicolet. A abrangência de varredura 400-4000 cm^{-1} (infravermelho médio) e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.2.5 *Termogravimetria (TG)*

A variação de massa e a presença de compostos voláteis foram avaliadas em função da temperatura em equipamento NETZSCH STA 409 PC/PG. A TG e DTG (derivada da 1ª curva) foram determinadas a partir da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C, 10°C/min. em atmosfera N_2 (amostra de 670mg).

3.2.2.6 *Mobilidade eletroforética*

As medidas de potencial Zeta e mobilidade eletroforética foram realizadas em equipamento ESA 9800, Matec, com analisador de potencial Zeta (Zetameter 3.0, Zetameter Inc., Staunton, VA). A preparação da amostra foi feita em suspensão aquosa diluída de 0,5% TiO_2 , mantida por 40 minutos em moinho de bolas para promover a desaglomeração das partículas. O ensaio foi realizado com intuito de verificar alterações da condutividade iônica e pH com a introdução da suspensão de TiO_2 em meios ácidos e básicos.

3.2.3 *Análise Física*

3.2.3.1 *Área de Superfície Específica (ASE) – método BET*

Medida por meio da adsorção e dessorção física de gás inerte (nitrogênio) - método BET, criado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. A amostra foi previamente degaseificada em um VEC PREP 061, (Micromeritics) a 150 °C por 24 h e as medidas realizadas com leituras de cinco pontos em equipamento Gemini III 2375 Micromeritics.

3.2.3.2 *Distribuição do tamanho de partículas a Laser*

Realizada em equipamento Mastersizer 2000, versão 5.54, Malvern. As medidas foram feitas em suspensões de álcool isopropílico a temperatura ambiente (25°C), submetidas ao ultrassom por 1 minuto, com rotação de 2500 rpm para dispersão do aglomerado de partículas.

3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Observação feita no equipamento FEI – Quanta600 FEG. Para o preparo das amostras fez-se uma suspensão aquosa a 1% de TiO₂ (0,01g/ml). A solução foi previamente submetida à separação dos aglomerados em moinho de bolas durante 4h e 3 gotas foram colocadas em 100 ml de álcool isopropílico e homogeneizadas. Apenas uma gota da nova solução foi retirada e colocada no porta amostra para análise. Após evaporação do álcool, a amostra foi coberta com filme de platina (equipamento Bal-tec Coater MED-020).

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.3.1 Análise química e mineralógica

3.3.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

Os resultados obtidos pela fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Análise química por fluorescência de raios X das amostras de TiO₂ P25, US NANO, Millenium e LPC (dados expressos em percentuais de óxidos).

Componentes	P25 Degussa (%)	US NANO (%)	Millenium (%)	LPC (%)
Al ₂ O ₃	---	0,03	---	0,02
MgO	---	---	---	0,42
SiO ₂	0,03	0,07	0,04	0,18
P ₂ O ₅	---	0,16	0,13	< 0,01%
SO ₃	---	0,37	0,31	0,01
K ₂ O	---	---	---	0,03
Cl	0,09	0,01	0,02	---
CaO	---	0,02	0,02	0,05
TiO ₂	97,6	95,9	96,2	97,4
Cr ₂ O ₃	---	---	---	0,02
Fe ₂ O ₃	---	---	---	0,05
CuO	---	---	---	0,09
ZnO	---	0,05	---	---
As ₂ O ₃	---	0,01	---	---
ZrO ₂	---	0,01	0,02	---
Nb ₂ O ₅	---	0,20	0,20	---
WO ₃	---	---	0,04	---
PbO	---	0,01	0,01	---
PF	2,23	3,14	3,01	1,78

PF = Perda ao fogo.

O ensaio demonstrou diferenças na composição química das amostras de TiO_2 , as quais não ultrapassam 1% do total da composição do material. Apesar desses elementos representarem um baixo percentual em relação ao todo, não se sabe de que forma eles estão associados ao TiO_2 , se os mesmos estão adsorvidos na sua superfície e se a sua presença é responsável pela estabilidade dimensional das partículas. Outra dúvida relaciona-se à influência desses elementos no desempenho fotocatalítico do TiO_2 , já que as reações de catálise ocorrem na sua superfície.

Os resultados de perda ao fogo podem estar relacionados a dois fatores: o primeiro refere-se à área específica do material, pois quanto maior a área específica, maior será a quantidade de moléculas de água adsorvidas e maior volatilização destas durante o aquecimento da amostra. O segundo fator que pode ter contribuído com estes resultados são os possíveis sítios ativados na superfície que possuem afinidade com as moléculas de água passíveis de volatilização.

As informações encontradas nos trabalhos que abordam a caracterização química de TiO_2 restringem-se à apresentação das fases cristalinas e seus percentuais (XU; ZHANG, 2009; HUSSAIN et al., 2010; LEÓN-RAMOS et al., 2010). O método de análise química utilizado nessa pesquisa expôs a presença de impurezas nas partículas de TiO_2 . Os elementos identificados podem influenciar no desempenho de fotocatalise do material (CASTRO; PEREIRA; GOUVÊA, 2007), caso estejam na sua superfície.

Na análise química determinada por Fluorescência de raios X realizada nas amostras de TiO_2 em pó, ressalta-se a presença de cloreto (Cl^-) e óxido de enxofre (SO_3). Concentrações de SO_3 foram constatadas para as amostras Millenium e US NANO e concentrações de Cl^- na amostra P25. Nenhum dos elementos destacados foi identificado na amostra LPC. Estas diferenças demonstram evidência de diferentes rotas de fabricação dos produtos.

3.3.1.2 Difração de raios X

Os padrões obtidos para a difração de raios X, para os quatro tipos de TiO_2 são apresentados na Figura 3.1.

A – 21-1272 Anatásio, TiO₂; R – 04-0551, TiO₂; X – Elementos análise química.
 Figura 3.1 –Difrações de raios X obtidas para TiO₂ P25, US NANO, Millenium e LPC.

O TiO₂ P25 - Degussa é comercializado com um conteúdo de 70% de anatásio e 30% de rutilo, conforme informações do fabricante. A presença de rutilo foi confirmada pela curva da difração de raios X, pois é a única amostra onde se identificaram os picos referentes à forma cristalina do rutilo e anatásio em um mesmo difratograma. Essa mesma análise é confirmada em diversos estudos sobre TiO₂ (P25) encontrados na literatura (ASILTURK et al., 2006; ÁLVAREZ et al., 2010; LEÓN-RAMOS et al., 2010; SHON et al., 200; SHAMAILA et al., 2010; MOHAMED; KHAIROU, 2011).

As amostras de TiO₂ Millenium e US NANO são comercializadas contendo 99% de anatásio, segundo os fabricantes. Esta informação foi confirmada pela difração de raios X, cujos difratogramas apresentaram somente os picos característicos da fase anatásio. Já a amostra de TiO₂ sintetizada em laboratório - LPC (confeccionada utilizando materiais analíticos) apresentou curva de difração similar aos perfis verificados nas amostras Millenium e US NANO.

Os picos de menor intensidade, identificados nas amostras US NANO e P25 podem ser atribuídos à presença de contaminantes relacionados ao processo de produção ou estocagem do produto.

As curvas de difração obtidas nessa pesquisa para as fases rutilo e anatásio são confirmados por diferentes autores (NOSHEEN; GALASSO; SUIB, 2009; LEÓN-RAMOS et al., 2010; HUSSAIN et al., 2010; MOHAMED; KHAIROU, 2011; LEE et al., 2011).

Além das fases Anatásio e Rutilo especula-se que o pico de menor intensidade identificado como “X” pode estar relacionado com os demais elementos presentes nas amostras, os quais foram identificados pela análise química por fluorescência de raios X, como SiO₂ e Cl.

3.3.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 3.2 apresenta os espectros obtidos para as amostras P25, US NANO, Millenium e LPC. Por uma limitação do equipamento, não foi possível incluir o espectro abaixo de 200 cm⁻¹, que abrange o pico máximo do TiO₂ (~144cm⁻¹).

Figura 3.2 – Espectroscopia Raman das amostras de TiO₂ em pó.

Os resultados do ensaio confirmam a presença de rutilo somente para o material P25. Em trabalho realizado por Da Costa; Zamora e Zarbin (2011) os autores testaram o mesmo produto (P25) e encontraram os mesmos picos, porém com intensidades distintas.

As amostras de TiO₂ Millenium, LPC e US NANO apresentaram picos característicos da forma cristalina anatásio, os quais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (ANSÓN-CASAOS et al., 2013; SURMACKI et al., 2013).

Os resultados de espectroscopia Raman são compatíveis com os ensaios de difração de raios X, como ressaltam os autores Zhang et al. (2007) e Stambolova et al. (2010). Enquanto, a difração de raios X possui uma penetração de energia maior no material e faz uma leitura da composição média da estrutura cristalina, a técnica de espectroscopia Raman possui baixa penetração e analisa a composição da superfície da amostra. Em alguns casos esta consegue

captar diferenças entre as fases cristalinas, no entanto, neste estudo foram identificadas apenas as fases rutilo e anatásio, já apresentadas pela difração de raios X.

3.3.1.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio do ensaio de FTIR com célula DRIFT foi possível analisar a superfície do material e os resultados são apresentados na Figura 3.3.

Figura 3.3 – FTIR – DRIFT das amostras de TiO_2 .

Todas as amostras apresentaram espectro similar desde a banda de 3700 até 400 cm^{-1} . Os picos identificados nas bandas de 3670, 3645, 3610 e 1600 cm^{-1} correspondem às vibrações entre Ti-OH e água adsorvida na superfície do TiO_2 , conforme consenso entre os pesquisadores (ARAÑA et al., 2009; DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010; MINELLA et al., 2010; HUSSAIN et al., 2010; AI et al., 2011). Entre 3400 e 3100 cm^{-1} existe uma elevação da intensidade atribuída à possível sobreposição de picos relacionados a hidroxilas.

Abaixo de 1000 cm^{-1} , especialmente de 950 a 900 cm^{-1} observou-se uma vibração intensa atribuída às ligações entre elementos metálicos e oxigênio, como Ti-O-Ti (WANG et al., 2013). Os picos identificados nas bandas de 1200, 1130 e 1060 cm^{-1} por Kutlákova et al. (2011), relacionados às hidroxilas adsorvidas na fase anatásio (Ti-O-H), não foram observados neste estudo. Ai et al. (2011) identificaram uma forte absorção de energia nas bandas de 563 e 484 cm^{-1} , porém Kutlákova et al. (2011), encontraram esse pico na faixa de 410 cm^{-1} , ambos referentes à interação da energia com OH.

Espectros similares aos do P25 foram encontrados por Janus et al. (2008) para nanotubos de TiO_2 . No entanto, no presente estudo observou-se uma possível sobreposição de picos em todas as amostras entre as bandas de 950 a 500 cm^{-1} , tendendo a formação de um patamar no espectro, fato que não foi relatado por Janus et al. (2008).

No presente estudo verificou-se um comportamento distinto para cada amostra, demonstrando as diferenças de composição. No caso do P25, a análise química revelou a presença de cloro, enquanto que nas amostras Millenium e US NANO foi detectada a presença de enxofre, entre outros. Esses elementos podem ser os responsáveis pelas diferenças nos perfis indicando interações entre o TiO_2 e demais elementos químicos presentes na superfície detectadas pelo ensaio de FTIR. Para a amostra sintetizada em laboratório (LPC), notou-se o comportamento esperado com perfil de baixo ruído em razão dos elementos presentes em sua composição (menor contaminação).

3.3.1.5 Termogravimetria

Análises termogravimétricas não são comuns no escopo de ensaios para caracterização de TiO_2 . Nesse estudo, o método foi utilizado para auxiliar na identificação de componentes voláteis no material em pó. A Tabela 3.2 apresenta um resumo dos resultados obtidos na análise térmica, na qual é possível visualizar as temperaturas em que ocorram as perdas de massa e sua provável causa. A Figura 3.4 a - b apresenta os resultados de TG e DTG para as amostras de TiO_2 .

Tabela 3.2 – Eventos observados na TG das amostras de TiO_2 em pó.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	(%) de perda de massa	Evento/causa provável
74 a 108	1,17 a 3,19	Evaporação de água
160 a 600	0,08 a 0,58	Evaporação de água
800	0,14 a 0,23	Decomposição de SO_3

Os resultados da Tabela 3.2 se aplicam para todas as amostras de TiO_2 .

Figura 3.4 – Resultados de termogravimetria. (a) TG e DTG para amostras Millenium e US NANO; (b) TG e DTG para amostras P25 e LPC.

Notou-se uma semelhança de comportamento para as amostras Millenium e US NANO, assim como houve semelhança entre as amostras LPC e P25. Relacionando os resultados de TG e DTG com os resultados obtidos pela análise química, há um indício de afinidade entre as amostras Millenium e US NANO, e P25 e LPC, pois apresentam espécies químicas semelhantes.

Para todos os tipos de TiO₂ houve perda de massa no intervalo entre a temperatura ambiente (25°) até 150°C que está relacionada à volatilização de umidade. Kutláková et al. (2011) ressaltam que o intervalo de temperatura para perda de umidade pode variar de 20°C a

470°C, considerando que há perda de umidade entre as ligações presentes na superfície do TiO_2 .

Em estudo realizado por Madej et al. (2014), os autores realizaram termogravimetria em uma amostra de TiO_2 comercial (fornecedor não informado). Os resultados apresentaram quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorreu a 100°C, associado à perda de água adsorvida na superfície das partículas. O segundo evento ocorreu a 220°C, associado à volatilização de umidade remanescente $\text{TiO}(\text{OH})_2$. O terceiro evento ocorreu a 475°C e o quarto evento ocorreu a 800°C. Apesar de a termobalança estar acoplada à espectroscopia de massa não foi possível identificar os elementos responsáveis pela perda de massa, pois se identificou também a volatilização de água nestas temperaturas.

No presente trabalho a causa da perda de massa registrada a 800°C para as amostras Millenium US NANO foi investigada realizando-se os seguintes ensaios:

- Perda ao Fogo: NBR-NM 18/12 “Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo”, item 5.1;
- Anidrido sulfúrico (SO_3): NBR-NM 20/12 “Cimento Portland – Análise química – Determinação de anidrido sulfúrico”;
- Anidrido carbônico (CO_2): NBR-NM 20/12 “Cimento Portland e suas matérias primas – Análise química – Determinação de dióxido de carbono por gasometria”.

As determinações realizadas pela calcinação das amostras a 800°C confirmaram que a causa da perda de massa refere-se à volatilização de SO_3 .

3.3.1.6 Mobilidade eletroforética

Os resultados de mobilidade eletroforética (Figura 3.5) demonstraram as diferenças de ponto isoelétrico entre as amostras ensaiadas. A amostra P25 apresentou comportamento diferente em relação às demais.

Figura 3.5 - Mobilidade eletroforética das amostras de TiO_2 em meio ácido e básico.

O ensaio de mobilidade eletroforética descreve o movimento das partículas sob a influência de um campo elétrico. De acordo com os resultados obtidos constatou-se uma tendência à estabilização da mobilidade em pH alcalino para todos os tipos de TiO_2 o que significa uma condição de dispersão das partículas no meio. Entretanto, não significa que as partículas unitárias (nanométricas) estão dispersas, mas sim o aglomerado de partículas nanométricas. A condição de pH e campo elétrico não são suficientes para promover a separação dos aglomerados. Em termos práticos, este dado nos informa que o TiO_2 adicionado em ambiente alcalino encontrará uma condição de dispersão, fator importante para matrizes cimentícias que apresentam esta característica. Dentre as amostras o P25 apresentou a maior mobilidade em relação aos demais, ou seja, apresentou a melhor condição de dispersão entre aglomerados de partículas.

Os resultados de ponto isoelétrico demonstraram o pH no qual as partículas estão em uma condição de equilíbrio elétrico com o meio e nesta pesquisa os valores variaram de 5,0 a 6,8 (Tabela 3.3). Estes dados estão de acordo com a literatura, que apresenta valores de ponto isoelétrico para TiO_2 em torno de 6,0 (KOSMULSKI, 2002; GUMY et al., 2006; FAZIO et al., 2008; VICENT et al., 2011).

Tabela 3.3 – Resultados do ponto isoelétrico para as amostras de TiO₂.

	US NANO	P25	Millenium	LPC
Ponto Isoelétrico (pH)	6,3	6,8	6,5	5,0

Neste estudo a amostra P25 apresentou o ponto isoelétrico mais elevado, 6,8. O resultado é coerente com 6,5 publicado por Sheng et al. (2013), e 7,0 medido por Liao; Wu; Liao (2009) para o mesmo produto.

Por meio dos resultados do ensaio de mobilidade eletroforética estima-se que os elementos identificados na análise de fluorescência de raios X estejam migrando para a solução aquosa, contribuindo para a alteração do valor do pH. A solubilização de elementos no meio é responsável pela alteração do comportamento de cada amostra identificado pelos perfis de mobilidade. Este fator corrobora com o fato de que tais elementos encontram-se na superfície das partículas de TiO₂. Fato demonstrado pelo ensaio de FTIR, que indicou elementos contaminantes através das diferenças de vibrações para os mesmos comprimentos de onda.

Em estudo realizado por Fazio et al. (2008) e Kosmulski (2002), observou-se a variação do ponto isoelétrico das fases rutilo e anatásio sintetizados em laboratório. Os autores concluíram que a forma cristalográfica não influenciou na carga elétrica da partícula. Fazio et al. (2008) encontraram uma variação de ponto isoelétrico de 5,3 a 6,3, enquanto Kosmulski (2002) considera 5,0 ideal para anatásio e rutilo.

3.3.2 Análise física

3.3.2.1 Área Superficial Específica (ASE) – método BET

Os resultados de área de superfície específica são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados da área de superfície específica (método BET)

Amostra	Área de Superfície Específica (método BET)
P25	50 m ² /g
Millenium	78 m ² /g
US NANO	83 m ² /g
LPC	30 m ² /g

Dentre os dados coletados na literatura observou-se um padrão de área de superfície específica para amostras P25 (50 m²/g) que é o material mais utilizado pelos pesquisadores que estudam diferentes aplicações para o TiO₂ (ÁLVAREZ et al., 2010; ASILTURK et al.,

2006; DEVI; MURTHY; KUMAR, 2010; HUSSAIN et al., 2010; LEÓN-RAMOS et al., 2010; SHON et al., 2010; XU; ZHANG, 2009).

Os resultados do ensaio de ASE demonstraram as diferenças entre áreas específicas de cada produto. Estima-se que as “impurezas” ou os diferentes elementos encontrados na análise química sejam responsáveis pela estabilização dimensional das partículas. Fato constatado no trabalho realizado por Gouvêa et al. (2011), no qual os autores estudaram que o dopante MgO, presente na superfície de partículas de SnO₂ é responsável pela estabilidade dimensional da mesma.

A determinação da área específica apresentou semelhança entre os resultados obtidos para as amostras US NANO e Millenium. Já para a amostra P25 a área específica foi menor, cujo resultado pode estar relacionado com a presença de rutilo em sua composição. Como este tende a apresentar maior dimensão de partícula em relação ao anatásio, o sistema rutilo + anatásio tende a apresentar área específica menor. Além da influência das fases (rutilo e anatásio) em relação ao tamanho de partícula, trabalhos recentes têm demonstrado que a segregação de íons contaminantes interfere no tamanho final das partículas (GOUVÊA et al., 2011). Dentre as amostras testadas o TiO₂ sintetizado no laboratório LPC apresentou a menor área específica.

3.3.2.2 Distribuição de tamanho de partículas a Laser

O propósito da realização do ensaio foi verificar o tamanho e distribuição das nano partículas de TiO₂ em suspensão de álcool isopropílico. Os resultados são apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Distribuição granulométrica de partículas de TiO_2 .

A amostra P25 apresentou dimensão média de partículas de $3,5\mu\text{m}$, enquanto US NANO e Millenium apresentaram $1\mu\text{m}$ e LPC $30\mu\text{m}$. As dimensões verificadas na análise granulométrica a laser confirmaram que as partículas estão aglomeradas e, portanto este resultado refere-se a um conjunto de partículas e não à partícula individualizada.

Com a técnica de espalhamento de luz dinâmica Fazio et al. (2008) realizaram medidas de tamanho de partículas de TiO_2 e constataram que as dimensões dependem do método de medida e que os menores diâmetros encontrados foram de 120 nm (aglomerado de partículas).

Nesta pesquisa a técnica mostrou-se inadequada para a investigação das características dimensionais individuais das partículas nanométricas, no entanto os dados são úteis para avaliação da utilização de TiO_2 aglomerado em soluções aquosas ou outros sistemas (tintas, matrizes cimentícias).

3.3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Apesar de comercializado como manométricas as três amostras de TiO_2 comerciais foram observadas com MEV, com intuito de verificar a morfologia, distribuição e dimensão das partículas. A Figura 3.7 apresenta a imagem para a amostra P25.

Figura 3.7 – MEV amostra TiO₂ P25 (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000x.

A Figura 3.8 apresenta a imagem de MEV para amostra de TiO₂ Millenium.

Figura 3.8 - MEV amostra de TiO₂ Millenium (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000

A Figura 3.9 apresenta as imagens de MEV para a amostra de TiO₂ US NANO.

Figura 3.9 - MEV amostra TiO₂ US NANO (pó). (a) Aumento de 100.000x; (b) Aumento de 300.000x.

Somente a amostra sintetizada em laboratório (LPC) foi ensaiada com microscópio eletrônico de transmissão (MET) (Figura 3.10).

Figura 3.10 - MET amostra TiO₂ LPC (MIAGAVA, 2015)

Utilizando a mesma técnica o pesquisador Datye (1995) obteve resultados precisos do tamanho de partículas individualizadas em torno de 20nm.

A análise das imagens de MEV confirmou o estado de aglomeração das partículas que corrobora com os dados obtidos pela medida de dimensão de partículas a laser. Independente da origem e do processo de fabricação das amostras comerciais, a morfologia entre elas é semelhante e apresentaram tamanhos de partícula individual aproximadamente entre 25a 55nm.

Para as amostras Millenium e P25 a dimensão de partículas está de acordo com o informado pelo fabricante. No entanto, para a amostra US NANO as partículas são maiores do que a dimensão informada pelo fabricante (entre 10 e 25 nm). Apesar de possibilitar uma estimativa de tamanho individual de partícula, o ensaio apresentou limitações de

aproximação, definição e preparo da amostra, que pode ter prejudicado na definição das imagens.

Fazio et al. (2008), Devi; Murthy e Kumar (2010) e Jena et al. (2010) realizaram observações com MEV nas quais as partículas de TiO_2 sem dopante também encontravam-se aglomeradas. Estes autores ressaltaram que a determinação de partículas individuais somente é possível com maior aumento e nessas condições encontraram partículas de dimensões de 40 a 50 nm.

3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A caracterização das amostras foi importante para comprovar que não existe só TiO_2 nos produtos comercialmente disponíveis.

As partículas de TiO_2 apresentaram fração principal de anatásio em todas as amostras, exceto a P25 que apresentou rutilo em sua composição.

Tanto o TiO_2 US NANO e Millenium apresentam características químicas e físicas semelhantes entre si, assim como P25 e LPC.

As fases rutilo e anatásio foram identificadas pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman, enquanto que as diferenças entre as superfícies das amostras foram analisadas pelo FTIR. Este ensaio comprovou a presença de diferentes elementos na superfície das partículas.

O ensaio de mobilidade eletroforética e potencial Zeta comprovaram que os elementos encontrados na análise química estão na superfície do TiO_2 e interagem com o meio ácido e básico. Dentre as amostras o P25 apresenta melhor condição de dispersão em pH alcalino.

Observou-se que a área específica do TiO_2 variou de 30 a 83 g/m^2 e encontram-se aglomeradas, tanto na forma de pó como no meio aquoso. O estado de aglomeração foi confirmado pela distribuição de tamanho de partículas a laser e imagens obtidas por MEV, nas quais foi possível visualizar e medir as partículas individuais (25 a 55 nm). Os fornecedores comercializam as partículas informando suas dimensões nanométricas, que de fato possuem, mas também são responsáveis pela elevada energia de atração entre elas, gerando um produto que na prática é constituído por um aglomerado de nanopartículas.

A elevada área específica pode influenciar no desempenho fotocatalítico, pois amplia a exposição da partícula ao UV. Por outro lado o estado de aglomeração reduz a exposição já que existem partículas sobrepostas que não irão receber a radiação.

O desempenho fotocatalítico não está relacionado somente ao TiO_2 , mas ao conjunto deste com os demais elementos identificados. Adicionalmente os resultados de tamanho de

partículas, área específica, forma e estado de aglomeração definirão como o TiO_2 irá interagir com a radiação UV uma vez que as reações ocorrem na sua superfície.

A caracterização por si só não é suficiente para prever o desempenho do material, mas apresenta um indicio de seu comportamento, que depende da forma de aplicação destas partículas no produto a ser desenvolvido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, Z. et al. NO Treated TiO_2 as an Efficient Visible Light Photocatalyst for NO Removal. **Journal of Hazardous Materials**, 2011.

ÁLVAREZ, P. M. et al. Preparation and characterization of magnetic TiO_2 nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 1-2, p. 338–345, 2010.

ANSÓN-CASAOS, A. et al. Combined modification of a TiO_2 photocatalyst with two different carbon forms. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 675–684, 2013.

ARAÑA, J. et al. FTIR study of photocatalytic degradation of 2-propanol in gas phase with different TiO_2 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1-2, p. 204–213, 2009.

ASILTURK, M. et al. Characterization of the hydrothermally synthesized nano- TiO_2 crystallite and the photocatalytic degradation of Rhodamine B. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1-3, p. 164–170, fev. 2006.

CASTRO, R. H. R.; PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Surface modification of SnO_2 nanoparticles containing Mg or Fe: Effects on sintering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 10, p. 4581–4585, 2007.

DA COSTA, E.; ZAMORA, P. P.; ZARBIN, A. J. G. Novel TiO_2/C nanocomposites: Synthesis, characterization, and application as a photocatalyst for the degradation of organic pollutants. **Journal of Colloid and Interface Science**, out. 2011.

DATYE, A. Microstructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 115, n. 1, p. 236–239, 1995.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N.; KUMAR, S. G. Photocatalytic activity of TiO_2 doped with Zn^{2+} and V^{5+} transition metal ions: Influence of crystallite size and dopant electronic configuration on photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering: B**, v. 166, n. 1, p. 1–6, 2010.

FAZIO, S. et al. Colloidal stability of nanosized titania aqueous suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 2171–2176, 2008.

GOUVÊA, D. et al. Quantification of MgO surface excess on the SnO_2 nanoparticles and relationship with nanostability and growth. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4219–4226, 2011.

- GUMY, D. et al. Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 76–84, 2006.
- HUSSAIN, M. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 45–51, 2010.
- JANUS, M. et al. TiO₂ Nanoparticles with High Photocatalytic Activity Under Visible Light. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 1-2, p. 36–39, 2008.
- JENA, A. et al. Microwave Assisted Synthesis of Nanostructured Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9636–9643, 2010.
- KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zer charge between rutilo and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, n. 99, p. 255–264, 2002.
- KUO, C.-C.; CHEN, Y.-R. A new method to characterizing surface roughness of TiO₂ thin films. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 49, n. 3, p. 410–414, 2011.
- KUTLÁKOVÁ, M. et al. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1-3, p. 212–220, 2011.
- LEE, J.-S. et al. Synthesis and characterization of TiO₂ nanowires with controlled porosity and microstructure using electrospinning method. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 1, p. S210–S214, 2011.
- LEÓN-RAMOS, J. A. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of tungsten-doped hydrothermal TiO₂. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 43–50, 2010.
- LIAO, D. L.; WU, G. S.; LIAO, B. Q. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 348, n. 1-3, p. 270–275, 2009.
- MADEJ, E. et al. Reliable benchmark material for anatase TiO₂ in Li-ion batteries: on the role of dehydration of commercial TiO₂. **Journal of Power Sources**, 2014.
- MENDES, G.; BELLATO, C. R.; NETO, J. DE O. M. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1471–1476, 2009.
- MIAGAVA, J. **Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do sistema SnO₂-TiO₂ preparados por síntese química**. 2015. Tese - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Universidade de São Paulo, 2015.
- MINELLA, M. et al. Effect of Fluorination on the Surface Properties of Titania P25 Powder: An FTIR Study. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2521–2527, 2010.
- MOHAMED, M. M.; KHAIROU, K. S. Preparation and characterization of nano-silver/mesoporous titania photocatalysts for herbicide degradation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1, p. 130–138, 2011.

NOSHEEN, S.; GALASSO, F. S.; SUIB, S. L. Role of Ti–O Bonds in Phase Transitions of TiO₂. **Langmuir**, v. 25, n. 13, p. 7623–7630, 2009.

SHAMAILA, S. et al. Synthesis and characterization of mesoporous-TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for the degradation of chloro-phenol. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 10, p. 1375–1382, 2010.

SHENG, H. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants on surface anionized TiO₂: Common effect of anions for high hole-availability by water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 138-139, p. 212–218, 2013.

SHON, H. K. et al. Preparation of Titanium Dioxide Nanoparticles from Electrocoagulated Sludge using Sacrificial Titanium Electrodes. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 14, p. 5553–5557, 2010.

STAMBOLOVA, I. et al. Thin nanocrystalline TiO₂–SnO₂ sprayed films: Influence of the dopant concentration, substrate and thermal treatment on the phase composition and crystallites sizes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 257–261, 2010.

SURMACKI, J. et al. Raman spectroscopy of visible-light photocatalyst – Nitrogen-doped titanium dioxide generated by irradiation with electron beam. **Chemical Physics Letters**, v. 566, p. 54–59, 2013.

VICENT, M. et al. Dispersion of TiO₂ nanopowders to obtain homogeneous nanostructured granules by spray-drying. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 1413–1419, 2011.

WANG, P. et al. Ag–AgBr/TiO₂/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 15, p. 4718, 2013.

XU, H.; ZHANG, L. Controllable One-Pot Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of Mixed-Phase TiO Nanocrystals with Tunable Brookite/Rutile Ratios. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 5, p. 1785–1790, 2009.

ZHANG, S. et al. Nano-TiO₂ particles with increased photocatalytic activity prepared by the miniemulsion method. **Materials Letters**, v. 61, n. 26, p. 4839–4842, 2007.

ZHU, Z. et al. FTIR study of the photocatalytic degradation of gaseous benzene over UV-irradiated TiO₂ nanoballs synthesized by hydrothermal treatment in alkaline solution. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1889–1893, 2010.

4 DEGRADAÇÃO DE CORANTE COM DIFERENTES TiO_2 EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Qual TiO_2 apresenta melhor desempenho?

4.1 INTRODUÇÃO

A adição de TiO_2 em matrizes cimentícias é feita em concretos (HÜSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009), argamassas de revestimento (ZHANG; TANADI e LI, 2010; DIAMANTI et al., 2013; SUGRAÑEZ et al., 2013) e cimento (TX ACTIVE®, 2006). A formulação das misturas é realizada com teores de TiO_2 desde 0,02% (GUO; POON, 2013) até 20% (AÏSSA et al., 2011) em relação à massa de cimento. Os trabalhos que adicionam TiO_2 em matrizes cimentícias têm o objetivo de avaliar as propriedades autolimpantes e de degradação de gases nitrosos presentes na atmosfera destes materiais (CASSAR, 2005; CHEN; KOU; POON, 2011; CHEN; POON, 2009; HUSKEN; BROUWERS, 2008; ZHANG; TANADI; LI, 2010; FENG et al., 2013; KRISHNAN et al., 2013).

A verificação da atividade fotocatalítica tem sido feita indiretamente por meio da degradação de corantes ou gases poluentes (NO_x), propriedade demonstrada por Chen e Poon (2009); Zhang; Tanadi e Li (2010). Além destas análises os autores verificaram a influência da adição de TiO_2 na microestrutura, trabalhabilidade e resistência mecânica das matrizes cimentícias.

A maior parcela dos trabalhos propõe materiais para despoluição do ar (HÜSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; AÏSSA et al., 2011; CHEN; KOU; POON, 2011; SUGRAÑEZ et al., 2013) medida em reator equipado com fonte de radiação UV e suprimento de gases nitrosos ($\text{NO} + \text{NO}_2$). A concentração dos gases é quantificada por cromatografia antes e após interação com corpos de prova com TiO_2 expostos ao UV. O teste é realizado conforme diretrizes da norma (ISO 22197-1, 2007) indicada para produtos cerâmicos com aplicação para concretos e argamassas.

A propriedade da autolimpeza ocupa a segunda posição nos trabalhos que utilizam TiO_2 em matrizes cimentícias. Neste caso, as pesquisas utilizam compostos orgânicos (corantes) aplicados sobre a superfície para avaliar indiretamente a atividade fotocatalítica (DIAMANTI et al., 2013; KRISHNAN et al., 2013). Para tanto, os corantes mais utilizados são: rodamina B (DIAMANTI et al., 2013) com coloração alaranjada e azul de metileno (MARANHÃO, 2009) com coloração azul. A avaliação da degradação é feita após a exposição da superfície com corante à radiação UV por determinado período de tempo. As diferenças de cor (antes e depois da exposição) podem ser medidas com refletômetro, colorímetro ou espectrofotômetro.

O objetivo deste capítulo é avaliar a atividade fotocatalítica indiretamente por meio da degradação de corante (Vermelho do Congo) em pastas cimentícias com diferentes TiO_2 (anatásio) disponíveis comercialmente. Parte dos resultados obtidos neste capítulo foram publicados em “*The performance of a self-cleaning cool cementitious surface*” (WERLE et al., 2015).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes realizados nesta etapa da pesquisa foram baseados no estudo apresentado por Aïssa et al. (2011), no qual os autores verificaram a ação fotocatalítica do TiO_2 anatásio adicionado à pasta cimentícia.

Foram elaboradas pastas cimentícias com três amostras de TiO_2 anatásio. Após o processo de cura foi aplicado o corante Vermelho do Congo sobre a superfície dos corpos de prova. Estes foram expostos à radiação UV e a atividade fotocatalítica foi medida indiretamente pela variação da cor em espectrofotômetro UV – Vis.

4.2.1 Materiais utilizados

No estudo foram utilizados TiO_2 P25 produzido pela Degussa, Titanium (IV) da US NANO e TiONA da Millenium. Nesta etapa do trabalho não foi utilizado o TiO_2 sintetizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) em virtude da quantidade de material necessário para adicionar às pastas cimentícias. Estas foram elaboradas com cimento branco fornecido pela empresa Votorantim Cimentos e água destilada.

4.2.2 Preparo dos corpos de prova

A pasta cimentícia foi feita com cimento branco e água com teores de 0, 5 e 30% de TiO_2 em relação à massa de cimento, cuja composição pode ser visualizada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição em massa dos corpos de prova.

Pasta	Cimento (g)	TiO₂ (g)	Água (g)
Referência	150	0	60
5% TiO ₂	142,5	7,5	60
30% TiO ₂	105	45	100

O teor de 5% de TiO₂ adicionado à pasta em substituição à massa de cimento foi escolhido com base nos percentuais encontrados na literatura (AÍSSA et al., 2011; DIAMANTI; ORMELLESE; PEDEFERRI, 2008; LUCAS; FERREIRA; DE AGUIAR, 2013). Já o teor de 30% foi escolhido para contrapor à mistura de baixo teor. A adição de 5% de TiO₂ apresentou 0,13 cm² TiO₂/ 4,91cm² (área de superfície do corpo de prova), enquanto a de 30% contém 0,78 cm² TiO₂/ 4,91cm² (memória de calculo apresentada no apêndice A).

Ressalta-se que a informação mais importante desta dosagem é a área superficial do corpo de prova ocupada por TiO₂, pois é esta parcela do material que irá interagir com a radiação UV, promover as reações de fotocatalise e degradar a matéria orgânica para a autolimpeza da superfície.

Foram moldados corpos de prova de 25 mm de diâmetro com 2 mm de espessura, os quais foram desmoldados após 24h, curados em ambiente saturado de vapor de água por 7 dias e secos em estufa ventilada a 40°C por outros 7 dias. Adicionalmente foi utilizada a face do fundo da forma para verificação da atividade fotocatalítica, pois a mesma apresentou superfície lisa e homogênea. Destaca-se que o decorrer desta sequência a superfície pode ter carbonatado pelo contato com CO₂ do ambiente.

4.2.3 Caracterização dos corpos de prova

A premissa da atividade fotocatalítica é a disponibilidade de TiO₂ na superfície exposta à radiação UV. A presença destas partículas foi identificada por meio das técnicas de espectroscopia Raman, MEV com EDS e espectroscopia UV-VIS.

4.2.3.1 Espectroscopia Raman

O ensaio foi realizado à temperatura ambiente (25°C) usando radiação de comprimento de onda de 647,1nm em laser Spectra Physics Kr⁺ íon. A luz refletida foi analisada com Espectrômetro Raman Dilor XY equipado com dispositivos ópticos de multicanal com carga acoplada e detector de refrigeração por nitrogênio líquido. Esta técnica foi utilizada, pois é um ensaio não destrutivo capaz de caracterizar a estrutura do material pela sua sensibilidade de detecção das vibrações entre as ligações químicas na superfície do corpo de prova.

4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As partículas de TiO_2 distribuídas sobre a superfície foram detectadas qualitativamente por meio de MEV com espectros de EDS. Os corpos de prova foram secos em estufa a 40°C por 48h e recobertos com carbono em equipamento Baltec Leica, modelo SCD-050. As imagens foram obtidas em equipamento FEI – Quanta600 FEG.

4.2.3.3 Espectroscopia UV-Vis

A detecção da absorção de energia típica do TiO_2 anatásio (280 a 400nm) foi realizada com espectrofotômetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC. A configuração usada foi de 20 nm de fenda, feixe com abertura de 7 mm de largura e 9 mm de altura equipado com detector fotomultiplicador e célula PbS.

4.2.4 Avaliação da atividade fotocatalítica

Foi realizada indiretamente pela degradação de corante, cujo procedimento foi repetido em três dias diferentes (amostras 1, 2 e 3), em corpos de prova distintos para avaliação da reprodutibilidade dos resultados. A adsorção do corante, exposição à radiação UV e quantificação da degradação são descritos nos itens que seguem.

4.2.4.1 Adsorção de corante

O corante vermelho do congo (*Congo Red*) foi escolhido com base nos resultados de estudos prévios realizados pelo Instituto de Química (DE SOUZA; TRISTÃO; CORIO, 2014) nos quais os autores obtiveram bons resultados de degradação do corante por meio da fotocatalise com TiO_2 em meio aquoso. Os corpos de prova foram imersos em solução com corante na concentração de 7 mg/Le permaneceram em contato com esta (em agitação constante) por 1h em ambiente protegido de luz. Após este período foram secos em estufa a 40°C por 2h.

4.2.4.2 Exposição à radiação UV

O ensaio foi realizado durante 5 horas em câmara ventilada, com fonte de radiação UV (lâmpada Phillips HPL-N 125 W de mercúrio, alta pressão, sem o bulbo de vidro), cuja radiação emitida compreende os comprimentos de onda entre 350 a 700nm. Os corpos de prova foram dispostos sobre uma base de vidro distantes 10 cm da fonte de radiação e 10 cm entre o centro do corpo de prova e o fundo da câmara (Figura 4.1).

Figura 4.1 – Vista interna da câmara de MDF revestida com melamina branca, ventilada com fonte de radiação UV.

4.2.4.3 Avaliação quantitativa da degradação de corante por UV-Vis

As alterações da absorbância dos corpos de prova foram medidas com espectrofotômetro em 0, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos de exposição¹⁰. As leituras foram realizadas com esfera integradora no intervalo de comprimento de onda correspondente aos espectros UV e visível (200 – 800nm), cuja configuração é descrita no item 4.2.3.3. Os cálculos da evolução da degradação do corante consideraram os espectros obtidos na região visível (400 a 650nm), na qual se constatou a mudança de cor da superfície. A análise quantitativa baseou-se na integral das curvas fornecidas pelo espectro bem como nas diferenças entre as intensidades observadas no pico máximo de absorção de energia registradas no comprimento de onda 489 nm como demonstrado em Werle et al. (2015) e Apêndice A.

¹⁰ O tempo de ensaio foi determinado de acordo com a disponibilidade de uso e operação dos equipamentos no Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química. Essa logística permitiu a realização do ensaio em 8 horas de trabalho diário.

4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.2.5 Caracterização dos corpos de prova

4.2.5.1 Espectroscopia Raman

Realizada somente nos corpos de prova com adição de 5% de TiO_2 . Uma vez detectadas estas partículas na superfície com menor concentração, assumiu-se que os corpos de prova com 30% consequentemente apresentariam maior disponibilidade de TiO_2 na superfície. As fases cristalográficas identificadas na superfície dos corpos de prova com e sem adição de TiO_2 estão apresentadas na Figura 4.2 e listadas na Tabela 4. 2.

Figura 4.2– Espectroscopia Raman das pastas cimentícias com 0 e 5% de TiO_2 .

Tabela 4. 2 – Fases identificadas com espectroscopia Raman (DENG et al., 2002; LI et al., 2014).

Elemento	Banda
CaCO_3	714 e 1087 cm^{-1}
C-S-H (Silicato de cálcio hidratado)	988 cm^{-1}
Etringita	850 cm^{-1}
Anatásio	396 e 514 cm^{-1}
Rutilo	447 cm^{-1}
Anatásio + Rutilo	610 cm^{-1}

Nos corpos de prova sem adição de TiO_2 são evidentes os picos característicos do carbonato de cálcio, formado pelo fenômeno de carbonatação. Já os formados pela presença de C-S-H e Etringita são bastante discretos. Estes elementos apresentaram maior intensidade quando avaliados nas pastas cimentícias confeccionadas com 5% de TiO_2 , os quais foram reportados por Deng et al. (2002) em estudos sobre hidratação do cimento.

Dentre as amostras com TiO_2 percebeu-se uma similaridade nos espectros, pois todos apresentaram uma região maior de anatásio em sua composição, cujos picos característicos estão localizados nas bandas 395, 514 e 610 cm^{-1} (LI et al., 2011). Somente para a amostra P25 identifica-se um pico característico de TiO_2 na banda 514 cm^{-1} . Já na banda 610 cm^{-1} há uma sobreposição de fases rutilo e anatásio, adicionalmente Li et al. (2014) reportaram a presença de anatásio na banda 236 cm^{-1} , a qual não foi contemplada neste ensaio.

O ensaio comprovou a existência de TiO_2 na superfície disponível para interação com a radiação UV e consequentemente apto para reações de fotocatalise.

4.2.5.2 MEV com EDS

A técnica de MEV com EDS permitiu a análise visual qualitativa da disponibilidade e distribuição de TiO_2 na superfície dos corpos de prova. Na Figura 4.3(a- b) é possível visualizar o resultado de MEV e espectro EDS para o corpo de prova com 0% TiO_2 .

Figura 4.3 – Corpo de prova com adição de 0% de TiO_2 . (a) MEV; (b) Espectro com EDS.

A Figura 4.4 apresenta a imagem MEV e espectro EDS do corpo de prova com adição de 5% de TiO_2 Millenium.

Figura 4.4– Corpo de prova com adição de 5% de TiO_2 Millenium. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.

A Figura 4.5 apresenta os resultados de MEV e espectro EDS do corpo de prova com adição de 5% de TiO_2 P25.

Figura 4.5– Corpo de prova com adição de 5% de TiO_2 P25. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.

A Figura 4.6 apresentam as imagens MEV e espectro EDS do corpo de prova com teores de 5% de TiO_2 US NANO.

Figura 4.6 – Corpo de prova com adição de 5% de TiO_2 US NANO. (a) MEV; (b) Espectro com EDS.

As imagens mostraram que a maior parte das superfícies está coberta por CaCO_3 (coloração azul escuro), formado pela carbonatação do cimento. Já os pontos amarelos (coloração clara de maior contraste) representam o Ti. Além destes, os espectros EDS identificaram os demais elementos presentes na superfície, como: Ca, Si, O, C, Al, K, S, que fazem parte da composição química do cimento branco.

De acordo com esses dados foi possível visualizar que as partículas de Ti encontram-se aglomeradas sobre a superfície, fator que pode influenciar no comportamento de degradação do corante.

4.2.5.3 Espectroscopia UV-Vis

Os corpos de prova (3 exemplares para cada composição) sem corante foram submetidos ao ensaio de UV-VIS nos comprimentos de onda de 200 a 800nm. Nesse intervalo deu-se especial atenção à absorbância na região UV (200 a 400nm) do espectro solar (Figura 4.7 a-b).

Figura 4.7– Percentual de absorbância dos corpos de prova cimentícios sem corante. **(a)** Corpos de prova com 5% de TiO_2 . **(b)** Corpos de prova com 30% de TiO_2 .

Os corpos de prova com 0% TiO_2 apresentaram um perfil de absorção de energia distinto dos confeccionados com TiO_2 , pois observou-se apenas uma discreta absorção de radiação UV em 260nm, que pode estar relacionada à presença de TiO_2 (rutilo) existente na composição do cimento branco. Enquanto, nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO_2 ocorreu absorção de energia na região UV (280 – 400nm) característica das partículas de anatásio, que foi mais intensa nos corpos de prova com 30%. Além da influência dos teores de TiO_2 verificou-se que cada amostra apresentou um perfil distinto de absorbância na região UV e dentre elas a amostra US NANO aparenta uma sobreposição dos picos identificados para o P25 e Millenium. As diferenças observadas podem estar relacionadas com os elementos

encontrados na caracterização do TiO_2 (Capítulo 3), pois sugere-se que os mesmos estão na superfície das partículas e foram detectados nesse ensaio que apresentou sensibilidade aos mesmos.

4.2.6 Avaliação da atividade fotocatalítica

4.2.6.1 Avaliação visual qualitativa

Corpos de prova com 0% e 5% de TiO_2 com corante foram expostos à radiação UV por 5 horas, cuja degradação foi analisada visualmente pelas imagens capturadas após adsorção do corante e após exposição à radiação UV (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Avaliação visual da degradação de corante vermelho do congo. (a) 0% de TiO_2 ; (b) 5% de TiO_2 Millenium; (c) 5% de TiO_2 P25; (d) 5% de TiO_2 US NANO;

A análise visual mostrou a alteração da aparência da superfície após exposição à radiação UV, assim como diferenças aparentes na coloração entre os corpos de prova com e sem adição de TiO_2 . No entanto, esta alteração ocorreu em todas as superfícies independente da presença de TiO_2 , pois o corante é suscetível à ação da radiação. Por meio das imagens não foi possível determinar a influência na degradação do corante, assim como não foi possível identificar diferenças entre as pastilhas confeccionadas com as diferentes amostras.

Neste cenário a adição de 5% de TiO_2 não foi suficiente para recuperar a aparência original (branca) das pastilhas após 5 horas de exposição ao UV.

4.2.6.2 Avaliação quantitativa da degradação de corante por UV- Vis

Da Figura 4.9 a Figura 4.12 apresentam o comportamento de degradação do corante aplicado às pastilhas sem e com TiO_2 , medida na região visível ao longo do período de exposição (0, 60, 120, 180, 240 e 300 min.). As variações de absorbância do corante foram

comparadas à absorbância da pastilha branca, sem corante (REF), avaliada nos mesmos comprimentos de onda. A adição do corante não sofreu degradação na região UV do espectro, na qual se observou somente a absorção de energia referente à presença de TiO_2 na superfície, como apresentado na Figura 4.7.

Figura 4.9 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 0% de TiO_2 ao longo do período de exposição.

Figura 4.10 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO_2 Millenium ao longo do período de exposição.

Figura 4.11 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO₂ P25 ao longo do período de exposição.

Figura 4.12 - Degradação do corante vermelho do congo nos corpos de prova com 5 e 30% de TiO₂ US NANO ao longo do período de exposição.

Os gráficos demonstraram um comportamento semelhante de adsorção de corante entre as pastilhas sem e com TiO_2 que pode ser avaliada pela absorbância máxima no comprimento de onda de 489 nm ao 0 minuto de exposição à radiação UV. Este resultado sugere que tanto a adição de 5 e 30% de TiO_2 à pasta cimentícia não influenciaram na adsorção.

Para todas as pastas observou-se a redução da absorbância com aumento do tempo de exposição à radiação UV. No entanto, este período de exposição não foi suficiente para recuperar a condição original das pastas (REF), mesmo com a adição de 30% de TiO_2 que teoricamente apresenta 6,25 vezes mais partículas de anatásio na superfície do que as pastas com 5%, nestas condições de intensidade de radiação e umidade.

Pela análise dos gráficos não é possível afirmar diferenças no desempenho de degradação de corante entre as pastas sem e com TiO_2 , tampouco determinar diferenças de comportamento entre as amostras Millenium, P25 e US NANO, especialmente para a adição de 5%. Por este motivo foi calculada a absorbância relativa das superfícies ao longo do tempo de exposição, cujos valores são a razão entre a integral da curva de absorbância na região visível (400 – 700nm) no período de exposição (0, 60, 120, 180, 240 e 300 min.) pela integral do momento 0 minuto (absorbância do corpo de prova com corante antes da exposição ao UV). Estes resultados podem ser visualizados na Figura 4.13.

Figura 4.13 – Absorbância relativa das pastas com 0, 5 e 30% de TiO₂ ao longo do período de exposição à radiação UV.

Os resultados apresentam comportamento muito próximo para as amostras com 0 e 5% de TiO₂, com uma tendência de melhor comportamento para o 0%. Nas pastas confeccionadas com 30% observou-se que 0% e 30% de TiO₂ Millenium e US NANO degradaram corante da mesma forma, já a pasta confeccionada com 30% P25 apresentou o melhor desempenho, pois resultou na menor absorbância relativa, ou seja, comparativamente à absorbância inicial esta pasta mostrou a maior redução desta propriedade ao longo de todos os intervalos de medida. Por meio desta análise comparativa pode-se inferir que a quantidade e procedência do TiO₂ influenciaram no desempenho autolimpante da superfície medido pela degradação do corante vermelho do congo.

A Figura 4.14 apresenta os valores máximos, médios e mínimos da absorbância das pastas com 0, 5 e 30% de adição de TiO₂ após 300 minutos de exposição à radiação UV medidos no pico de absorção máxima do corante nestas condições de ensaio (489 nm).

Figura 4.14 – Absorbância do corante vermelho do congo após 300 minutos de exposição. **(a)** Pastas com adição de 5% de TiO_2 ; **(b)** Pastas com adição de 30% de TiO_2 .

Os ensaios demonstraram que o TiO_2 P25 obteve o melhor desempenho fotocatalítico em relação aos demais, cuja degradação foi de 62%, 59% e 44% maior do que a observada nos corpos de prova sem TiO_2 ao final de 300 minutos de exposição à radiação UV nas amostras 1, 2 e 3 respectivamente.

Os resultados obtidos estão de acordo com Krishnan et al. (2013) que verificaram a degradação do corante rodamina B aplicado à argamassas com 2 e 4% de TiO_2 . Após 26 horas de exposição à radiação UV constatou-se a degradação 70% do corante aplicado sobre as duas formulações de argamassa. Resultado semelhante foi apresentado por Ruot et al. (2009), cujo percentual de degradação de rodamina B foi entre 60 a 70% para argamassas confeccionadas com 5% de TiO_2 expostas por 30 horas à radiação UV.

Folli et al. (2012) apresentaram resultados de degradação de rodamina B em superfície cimentícia confeccionada com 3,5% TiO_2 . As medidas foram realizadas na região visível do espectro de acordo com o pico de refletância característico do corante. Os autores ressaltaram que a eficiência de degradação do corante, além da quantidade de TiO_2 adicionada está relacionada à porosidade e dispersão das partículas.

Jimenez-relinque et al. (2015) avaliaram a atividade fotocatalítica de argamassas com adição de 2% de TiO_2 pela degradação de rodamina B, adicionalmente verificaram a influência da rugosidade na propriedade (rugosidade fina, média e elevada). Os resultados obtidos pelos autores demonstraram que este teor foi suficiente para degradar o corante e verificaram que a superfície classificada como rugosidade média apresentou o melhor desempenho com a degradação de ~60% do corante, enquanto que a superfície menos rugosa degradou ~50% e a mais rugosa ~30-40% após 24h de exposição à radiação UV.

Os percentuais de degradação encontrados para os corpos de prova confeccionados com TiO₂ P25 são semelhantes aos dados reportados pela literatura, porém ressalta-se que os tempos de exposição ao UV, tipo de corante, quantidade de TiO₂ e tipo de TiO₂ são distintos. Considerando estes aspectos a comparação entre trabalhos é parcial, contudo oferece uma ideia do desempenho da fotocatalise.

Adicionalmente especula-se a possibilidade da face utilizada na avaliação apresentar menor quantidade de TiO₂ em relação à face oposta em razão do fenômeno de exsudação da água que promove uma migração das partículas finas para a superfície. Este fator pode ter contribuído especialmente no comportamento da pasta com adição de 5%, cujos resultados foram muito próximos ao 0% de TiO₂. Já na pasta confeccionada com 30% este aspecto pode ter influenciado menos em razão do elevado teor adicionado, que neste contexto foi responsável pela degradação em percentuais compatíveis com os encontrados na literatura para avaliação da atividade fotocatalítica pela degradação de corante em matrizes cimentícias.

Os resultados encontrados na presente pesquisa em conjunto com os dados obtidos na literatura permitiram avaliar a capacidade fotocatalítica do TiO₂ em matriz cimentícia. Neste estudo se verificou que o teor de TiO₂ adicionado à matriz foi o fator de maior relevância para a degradação do corante. Além deste sugere-se que a rugosidade e porosidade possam ter contribuído com os resultados obtidos.

4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A espectroscopia Raman foi útil para identificar os elementos presentes na superfície dos corpos de prova que são: TiO₂ anatásio e rutilo, silicato de cálcio hidratado, etringita e carbonato de cálcio. Esta análise foi complementada com ensaios de MEV e UV-Vis que confirma a disponibilidade de TiO₂ sobre a superfície antes e após aplicação do corante. Tanto os teores de TiO₂ como a procedência das amostras influenciaram no comportamento de absorção de energia na região UV do espectro solar.

A metodologia de degradação do corante mostrou-se adequada para avaliação indireta do desempenho fotocatalítico do TiO₂ que foi quantificado pela redução da absorbância na região visível do espectro.

O comportamento de degradação foi influenciado pelo teor e tipo de TiO₂ adicionado à mistura. Com a adição de 5% não se observou o efeito esperado, pois todas as pastas com este teor apresentaram mesmo comportamento da pasta com 0%. Mesmo com 30% os resultados foram semelhantes ao 0%, exceto para as pastas confeccionadas com P25 que apresentaram o melhor desempenho de degradação nestas condições de ensaio.

As análises demonstraram que nenhuma das pastas foi capaz de recuperar a aparência original da pasta (branca), contudo esses resultados fundamentaram a escolha do TiO_2 P25 para aplicação nos revestimentos frios confeccionados nas demais etapas desse trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏSSA, A. H. et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2 . Case study of formaldehyde removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 1–8, 2011.

CASSAR, L. **Nanotechnology and photocatalysis in cementitious materials**. In: NICOM2. Bilbao: 2005. Disponível em: <http://www.italcementi.it/NR/rdonlyres/F640E13E-2D29-4472-B647-066825FCCFD/0/doc_NanotechnologyPhotocatalysis.pdf>

CHEN, J.; KOU, S.; POON, C. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p. 1827–1833, 2011.

CHEN, J.; POON, C. C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899–1906, 2009.

DENG, C.-S. et al. Ageing of oilfield cement at high humidity: a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 10, p. 3105–3112, 2002.

DE SOUZA, M. L.; TRISTÃO, D. C.; CORIO, P. Vibrational study of adsorption of Congo red onto TiO_2 and the LSPR effect on its photocatalytic degradation process. **RSC Advances**, v. 4, n. 44, p. 23351, 2014.

DIAMANTI, M.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1349–1353, 2008.

DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO_2 . **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.

FENG, D. et al. Portland Cement Paste Modified by TiO_2 Nanoparticles: A Microstructure Perspective. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 33, p. 11575–11582, 2013.

FOLLI, A. et al. TiO_2 photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539–548, mar. 2012.

GUO, M.-Z.; POON, C.-S. Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO_2 . **Building and Environment**, v. 70, p. 102–109, 2013.

HUSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. **Air purification by cementitious materials: Evaluation of air purifying properties** ICCBT 2008. Anais... In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONSTRUCTION AND BUILDINGS TECHNOLOGY. Malaysia: 2008

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

ISO 22197-1. **Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide**. [s.l: s.n.].

JIMENEZ-RELINQUE, E. et al. Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 124–131, maio 2015.

KRISHNAN, P. et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309–316, 2013.

LI, J. et al. Effect of TiO₂ crystal structure on the catalytic performance of Co₃O₄/TiO₂ catalyst for low-temperature CO oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 5, p. 1268, 2014.

LI, Z. et al. Study on the visible-light-induced photokilling effect of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles on cancer cells. 2011.

LUCAS, S. S.; FERREIRA, V. M.; DE AGUIAR, J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 112–120, 2013.

MARANHÃO, F. L. **Método para redução de mancha nas vedações externas de edifícios**. 2009. 107 p. Tese - Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RUOT, B. et al. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SUGRAÑEZ, R. et al. Enhanced photocatalytic degradation of NO_x gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide. **Building and Environment**, v. 69, p. 55–63, 2013.

TX ACTIVE®. **Tx active®: presentation of the first active solution to the problem of pollution**, 2006. Disponível em:

<http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/2062CB8F-6FAB-4C3B-86EB-28AE17D68913/0/Comunicato_TXActive_UK.pdf>

WERLE, A. P. et al. The performance of a self-cleaning cool cementitious surface. **Energy and Buildings**, 2015.

ZHANG, S. IN-H.; TANADI, D.; LI, W. **Effect of photocatalyst TiO₂ on workability, strenght, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment**. In: 35TH CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES. Singapore: 2010.

5 ELABORAÇÃO DE REVESTIMENTO

FRIO AUTOLIMPANTE COM TiO_2

P25

A aplicação do TiO_2 influencia nas propriedades de superfície dos revestimentos?

5.1 INTRODUÇÃO

De acordo com o Anuário Estatístico de Energia Elétrica (EPE, 2013) estão cadastrados no Brasil 61,697 milhões de clientes residenciais que consomem em média 158,9 kWh/mês, dos quais 20% são gastos com ar-condicionado (PROCEL, 2007). Entre 2012 e 2013 a quantidade de domicílios no Brasil que utilizam ar condicionado cresceu 2,5%, o que representa um aumento de 1,6 milhões de residências com o equipamento. A estimativa é que 13% das residências do país possuem ar condicionado de acordo com a Associação Sul Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Aquecimento e Ventilação (ABRAVA, [s.d.]).

Residências que não utilizam condicionamento térmico artificial nem sempre apresentam condições de conforto adequadas, no entanto esse cenário pode ser alterado por meio dos materiais utilizados na edificação. As propriedades térmicas destes são especialmente importantes para a cobertura que pode receber até 95% da radiação solar (SUEHRCKE, H.; PETERSON, E. L.; SELBY, N., 2008).

No Brasil, as coberturas de fibrocimento são amplamente utilizadas, gerando um consumo de 250 milhões de m^2 /ano, destes 50% são utilizados na cobertura de novas construções (MARTINS, 2012). Este produto de fácil manuseio e baixo custo tem sido escolhido para construções leves, habitações de baixa renda e rurais como avicultura, suinocultura e demais atividades que necessitam de amplos espaços cobertos. No entanto, o fibrocimento possui refletâncias que variam de 0,25 a 0,42¹¹ (WERLE; LOH; JOHN, 2014) que podem diminuir com a exposição às condições ambientais (SHIRAKAWA et al., 2014). A alteração desta propriedade pode representar maior absorção de energia que será

¹¹ Variação de acordo com insumos utilizados na produção das telhas como: tipo de cimento e fibras.

transmitida para o ambiente na forma de calor (dentro e fora da edificação), portanto o aumento da refletância da superfície pode contribuir com a melhoria do conforto para seus usuários.

Neste contexto, os revestimentos e coberturas frias são capazes de refletir grande parte da radiação recebida, assim como reemitir ao ambiente o calor acumulado em sua superfície. Em estudo realizado por Synnefa; Santamouris e Akbari (2007) a substituição de uma cobertura comum por uma fria, com refletância $\geq 0,65$ pode proporcionar a redução da temperatura interna de 1,2 a 3,3°C em residências que não utilizam ar-condicionado. Neste mesmo estudo foi observado que uma cobertura de 100m² com refletância de 0,65 pode reduzir entre 18 e 93% a demanda de energia necessária para refrigeração artificial. A extrapolação desses dados para a escala urbana pode representar a redução de 11 a 27% nos picos de demanda de energia. Os autores (SYNNEFA; SANTAMOURIS; AKBARI, 2007) simularam cenários para 27 cidades situadas nos climas: mediterrâneo, continental úmido, subtropical árido e desértico e concluíram que a redução da temperatura e da demanda por energia depende do clima onde está localizada a edificação e das propriedades frias das superfícies.

Estima-se que alterando a refletância do fibrocimento (0,25 a 0,45) para aproximadamente 0,85, haverá melhora do conforto térmico para os usuários, principalmente nas edificações situadas em climas quentes. Tal desempenho pode ser obtido por meio da aplicação de um revestimento frio sobre a cobertura de fibrocimento, pois superfícies de cores claras tendem a refletir mais do que escuras (DOULOS; SANTAMOURIS; LIVADA, 2004; PRADO; FERREIRA, 2005; AKBARI; LEVINSON; STERN, 2008; ICHINOSE; INOUE; SAKAMOTO, 2009; LIBBRA et al., 2009).

Considerando estes aspectos o objetivo do capítulo foi avaliar o efeito da aplicação dos revestimentos cimentícios frios (brancos e amarelos) autolimpantes sobre o substrato de fibrocimento e a influência do TiO₂ nas propriedades de refletância, cor, emissividade e aparência dos corpos de prova.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram elaborados três tipos de revestimentos cimentícios: sem TiO₂ (**Referência**), com **Adição** de TiO₂ à mistura e aplicação sobre revestimento previamente hidrofugado (**Pós-tratamento**), os quais foram aplicados ao substrato de fibrocimento.

A influência do TiO_2 nos revestimentos foi verificada pelos ensaios de refletância, emissividade e luminosidade. Além desses, foi realizada a análise visual qualitativa pelas imagens de escâner, microscopia óptica digital e eletrônica de varredura dos corpos de prova.

Os resultados obtidos foram analisados estatisticamente com análises de variância (ANOVA – One Way) que verificou o efeito da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância, emissividade e luminosidade (L) das superfícies. O tratamento estatístico foi complementado com teste de Duncan que comparou os 3 grupos que compõem a variável “Tipo de Revestimento” (Referência, Adição e Pós-tratamento). O modelo matemático da ANOVA pressupõe um nível de probabilidade de 5%, cujos cálculos foram feitos com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®¹².

5.2.1 Materiais Utilizados

5.2.1.1 Agregados e finos

Foram utilizados dois tipos de agregados: carbonato de cálcio e magnésio (Dolomita #40 – Brasil Minas) e areia de origem quartzosa (Sílica moída #150 – Jundu). Além de finos calcários de granulometrias diferentes PC1, PC5 (Procarb 1 e 5 – Provale), titânio anatásio (Aeroxide® TiO_2 P25 – Degussa) e pigmento inorgânico amarelo (Yellow 193 – Shepherd Color Company).

A escolha dos materiais resultou em revestimentos brancos e amarelos com acabamento final homogêneo. A utilização de insumos alvos contribuiu para que a adição de 1% de pigmento amarelo em relação à massa de cimento fosse suficiente para produzir a cor desejada. As características físicas dos insumos e a sua distribuição granulométrica são apresentadas na Tabela 5.1 e Figura 5.1 respectivamente.

Tabela 5.1– Características físicas dos agregados e finos

Características	Procarb 1	Procarb 5	Dolomita	Areia	TiO_2	Pigmento
Densidade (g/cm^3)	2,7	2,7	2,97	2,83	3,93	2,65
Área superficial estimada a partir de granulometria a laser (m^2/g)	0,76	0,60	0,12	0,02	0,94	8,40
D10 (μm)	1,23	1,53	13,17	89,69	1,15	0,15
D50 (μm)	5,50	9,27	135,87	149,75	3,26	0,32
D90 (μm)	171,92	53,60	352,95	254,23	8,25	0,71

¹² O detalhamento da análise estatística encontra-se no Apêndice B.

Figura 5.1– Distribuição granulométrica dos insumos utilizados no revestimento.

5.2.1.2 Ligantes

Neste estudo foram aplicados cal dolomítica, CH-III (Cal Itaú – Votorantim) e cimento branco (Votorantim), os quais foram escolhidos pela alvura obtida na fase endurecida do produto em razão do baixo teor de Fe_2O_3 em sua composição. A caracterização de dimensão de partículas foi realizada com equipamento Malvern Mastersizer em dispersão com álcool Isopropílico, cujo resultado também é apresentado na Tabela 5.2 e as características físicas dos ligantes são apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Características físicas dos ligantes.

Características	Cimento	Cal
Densidade (g/cm^3)	2,99	2,85
Área superficial estimada a partir de granulometria a laser (m^2/g)	0,76	0,60
D10 (μm)	1,23	1,53
D50 (μm)	5,50	9,27
D90 (μm)	171,92	53,60

A análise semiquantitativa da composição química do cimento branco e da cal foi realizada em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3 e estão expressos em percentual de óxidos normalizados a 100%.

Tabela 5.3 – Caracterização química dos ligantes.

Elemento	Cimento	Cal
Al ₂ O ₃	1,76	0,244
MgO	0,36	24,2
SiO ₂	17,30	3,18
P ₂ O ₅	0,05	0,006
SO ₃	4,20	0,020
K ₂ O	0,20	0,109
Cl	0,01	0,019
CaO	68,20	44,6
TiO ₂	0,07	0,02
V ₂ O ₅	0,03	---
MnO	0,02	0,027
Cr ₂ O ₃	0,00	---
Fe ₂ O ₃	0,16	0,252
NiO	0,01	---
CuO	0,03	0,007
SrO	0,02	0,009
ZrO ₂	---	0,003
PF	7,55	27,3
Total	99,97	99,99

PF – Perda ao fogo

5.2.1.3 Aditivos

Foram empregados três aditivos para obter revestimentos de mesma reologia: dispersante a base de policarboxilato (Melflux® 2651F – BASF) para reduzir os efeitos de aglomeração das partículas finas; retentor de água a base de melamina sulfonada (Melmet F10, BASF) para manter o mesmo fator água/cimento e proporcionar a molhagem das partículas finas; e antiespumante (PERAMIN® Defoam 50PE) utilizado para reduzir bolhas de ar incorporadas pela ação do aditivo dispersante.

5.2.2 Métodos

As etapas de confecção e análise das propriedades dos corpos de prova estão resumidas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Sequência de confecção e avaliação das propriedades dos corpos de prova.

Etapa	Atividade
1°	Preparo do substrato de fibrocimento
2°	Elaboração da argamassa de revestimento
3°	Aplicação do revestimento sobre o substrato
4°	Cura e carbonatação dos corpos de prova
5°	Aplicação do pós-tratamento sobre revestimento
6°	Avaliação das propriedades de superfície

5.2.2.1 *Preparo do substrato*

Placas de fibrocimento foram cortadas nas dimensões 10 x 10 cm, lixadas, lavadas, secas em estufa ventilada a temperatura de 50°C por 7 dias e impermeabilizadas nas laterais com tinta bi componente (Esmalte PU Polipar Acetinado Branco) para evitar o deslocamento das camadas de fibrocimento durante o período de exposição natural (Figura 5.2 a, b).

(a)

(b)

Figura 5.2 – Impermeabilização das laterais do substrato padrão. (a) Vista lateral. (b) Vista frontal.

5.2.2.2 *Elaboração da argamassa de revestimento*

No revestimento com adição foi utilizado o teor de 5% de TiO_2 em relação à massa de cimento, o qual foi escolhido com base nos dados da literatura (RUOT et al., 2009; AÏSSA et al., 2011), além de considerar o custo do produto e a dificuldade de mistura de argamassas com elevado teor de TiO_2 (fator observado com adição de 30%). As misturas foram realizadas com 3 kg de material seco em razão da capacidade do recipiente do reômetro. Os revestimentos foram obtidos mantendo-se a proporção de finos igual a 35%; de agregados em 65% e teor de água em 13% em relação à massa total de sólidos (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Proporção em massa dos insumos das argamassas de revestimento.

Proporção das matérias primas (% massa)		Revest. Branco com 0% TiO ₂ (REF BR)	Revest. Branco com 5% de TiO ₂ (ADIÇÃO BR)	Revest. Amarelo com 0% TiO ₂ (REF AM)	Revest. Amarelo com 5% TiO ₂ (ADIÇÃO AM)
Finos (35%)	Cimento	10,0	10,0	10,0	10,0
	Cal	1,5	1,5	1,5	1,5
	PC1	11,5	11,0	11,5	11,5
	PC5	12,0	12,0	12,0	12,0
	TiO ₂	0,0	0,5	0,0	0,5
	Pigmento	0,0	0,0	0,5	0,5
Agregados (65%)	Dolomita	10,0	10,0	10,0	10,0
	Sílica	55,0	55,0	55,0	55,0
Aditivos ⁽¹⁾	Dispersante	0,11	0,11	0,11	0,11
	Retentor de água	0,14	0,28	0,14	0,28
	Antiespumante	0,03	0,03	0,03	0,03

⁽¹⁾ Em relação à massa total de finos na mistura.

As misturas foram realizadas com 3 kg de material seco em razão da capacidade do recipiente do reômetro. A proporção utilizada gerou um revestimento (branco e amarelo) com 0,35% do volume total ocupado com TiO₂ e a aplicação deste sobre cada corpo de prova apresentou uma cobertura de 0,50 cm² de TiO₂/ 100 cm² (área superficial do corpo de prova), cuja memória de cálculo é apresentada no apêndice B.

O preparo dos revestimentos com TiO₂ (Adição BR e AM) necessitou de um teor mais elevado de aditivo retentor de água em relação aos demais (Referência BR e AM), devido à área superficial das partículas de TiO₂ (50g/m²). A mistura foi realizada em reômetro planetário construído na Escola Politécnica, utilizando as seguintes etapas: homogeneização manual dos insumos em pó, colocação da mistura no reômetro e adição de água (vazão controlada de 45g/s). Esta sequência foi realizada em laboratório com temperatura controlada (25°C) para todos os revestimentos.

5.2.2.3 Aplicação do revestimento sobre o substrato

A Figura 5.3 (a – e) apresenta as etapas de aplicação da argamassa de revestimento sobre o substrato padrão. As placas de fibrocimento foram posicionadas no gabarito de moldagem (padronização da espessura de 3 – 4 mm) e limpas com pano umedecido para

minimizar a absorção de água da pasta pelo substrato e remover material pulverulento para evitar problemas de aderência.

O conjunto (gabarito de moldagem e peças de fibrocimento revestidas) foi colocado sobre mesa vibratória de bancada (MVL Máquinas vibratórias - modelo MJ2-008) na frequência de 50hz por 1 minuto para regularização da superfície. Os corpos de prova foram retirados do gabarito ainda no estado fresco e curados em câmara úmida por 7 dias.

Figura 5.3 - Sequência de aplicação da argamassa sobre substrato de fibrocimento. (a) Placas de fibrocimento no gabarito de moldagem; (b) Placas umedecidas; (c) Colocação da argamassa sobre substrato; (d) Distribuição sobre o substrato; (e) Regularização da superfície em mesa vibratória.

5.2.2.4 Cura e carbonatação

Após a cura os corpos de prova foram secos em estufa ventilada a 50°C por 7 dias e carbonatados em câmara com concentração de 5% de CO₂, temperatura de 23°C e umidade relativa de 75% durante 28 dias para neutralizar o pH da superfície. Produtos cimentícios possuem pH alcalino (~13) e a carbonatação o torna neutro (~7), resultando em uma superfície adequada para o crescimento biológico durante o período de exposição natural subsequente.

5.2.2.5 Aplicação de TiO₂ por pós-tratamento

Este procedimento foi realizado em parte dos corpos de prova sem TiO₂, nos quais foram aplicadas duas demãos de hidrofugante¹³ com intervalo de 24h entre elas. Na sequência foram aplicadas duas demãos da suspensão com 1% de TiO₂ (em relação à massa de água) com intervalo de 24h. Este procedimento foi adotado para assegurar a cobertura completa da superfície pelo pós-tratamento. A aplicação utilizou jato pressurizado com compressor de ar direto baixa pressão (2,3 pés), marca Schulz, modelo Jet Fácil (Figura 5.4 a, b).

Figura 5.4 - Aplicação de pós-tratamento sobre revestimentos. (a) Utilização de jato pressurizado; (b) Esquema das camadas aplicadas sobre o revestimento.

Com esta metodologia aplicou-se uma suspensão com 8g de TiO₂ em uma área de 8900 cm². Considerando a área do corpo de prova (100 cm²) e o diâmetro médio de partículas (3,5µm) obteve-se uma cobertura de 65,34 cm²/100 cm², portanto esta metodologia de aplicação gerou uma superfície com 125 vezes mais TiO₂ comparado à aplicação por Adição.

¹³ A solução de hidrofugante é composta de octiltrietoxisilano (Dow Corning Corporation) solúvel em água com uma concentração de 10%, em relação à massa de água (Maranhão, 2009).

5.2.2.6 Avaliação das propriedades de superfície

5.2.2.6.1 Microscopia óptica digital e escâner dos corpos de prova

As imagens de microscopia óptica digital foram obtidas na área central do corpo de prova (Figura 5.5) nas ampliações de 50x e 300x (apenas em um ponto escolhido aleatoriamente dentro da área demarcada) utilizando microscópio óptico Digital Microscope, modelo KH 7700, marca Hirox. Já o escâner foi realizado com equipamento HP Scanjet G2710, resolução 200 x 200 dpi com objetivo de avaliar qualitativamente os corpos de prova no tamanho original (10x10cm).

Figura 5.5 – Área (6,25cm²) mapeada em microscópio óptico digital.

5.2.2.6.2 MEV com EDS

A análise qualitativa com MEV e espectros EDS foram realizadas com intuito de identificar as partículas de TiO₂ sobre as superfícies em fragmentos de aproximadamente 1cm² retirados do centro dos corpos de prova (Figura 5.6). As amostras foram recobertas com carbono no equipamento Bal-tec Leica, modelo SCD-050 e observadas no equipamento FEI – Quanta600 FEG.

Figura 5.6 – Localização das amostras ensaiadas com MEV e EDS.

5.2.2.6.3 Espectrofotometria UV-VIS-NIR

A refletância solar dos revestimentos foi avaliada em 3 pontos de cada corpo de prova (10) totalizando 30 medidas. O ensaio foi realizado com equipamento UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC, nos comprimentos de onda que correspondem ao espectro solar (UV - 250 a 400nm; VIS - 400 a 700nm; NIR - 700 a 2500nm). A mesma técnica foi utilizada para comprovação de TiO_2 sobre a superfície dos diferentes corpos de prova. As medições foram realizadas de acordo com os padrões definidos pela ASTM E903 (2012). Os parâmetros utilizados foram: 20 nm de fenda, feixe com abertura de 7 mm de largura e 9 mm de altura, equipado com detector fotomultiplicador e célula PbS. Foram medidos três pontos em cada corpo de prova de acordo com a Figura 5.7.

Figura 5.7 – Pontos de medida realizados no UV-VIS-NIR.

5.2.2.6.4 Refletância Solar

As medidas (5 pontos em cada corpo de prova) foram realizadas com equipamento *Solar Spectrum Reflectometer* – modelo *SSR – ER*, Versão 6.4 (DT&S Devices and Services Company). Foi adotado o método *Standard Test Method for Determination of Solar Reflectance Near Ambient Temperature Using a Portable Solar Reflectometer* – ASTM C1549 (Figura 5.8).

Figura 5.8 – Pontos de medida de refletância.

5.2.2.6.5 Emissividade

Foi determinada com o aparelho *Emissometer Model AE1* (DT&S Devices and Services Company) em 3 pontos de cada corpo de prova de acordo com a Figura 5.9. O método de medida utilizado foi *Standard Test Method for Determination of Emittance of Materials Near Room Temperature Using Portable Emissometer* - ASTM C1371-04.

Figura 5.9 – Pontos de medida de emissividade.

5.2.2.6.6 Determinação da Luminosidade (L)

Foi realizada com equipamento *Color-guide: BYK Gardner 45°/0°*, cujas coordenadas são baseadas no sistema da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) $L^*a^*b^*$, onde: L^* (0 a +100) representa o gradiente de preto a branco; a^* mede os valores negativos (verde) a valores positivos (vermelho); b^* mede os valores negativos (azul) a valores positivos (amarelo) conforme ilustrado na Figura 5.10.

Figura 5.10 – Gráfico CIE $L^*a^*b^*$ (L = variação entre preto e branco, a = variação entre vermelho e verde, b = variação entre amarelo e azul).

A luminosidade (L) foi medida em 5 pontos de cada corpo de prova conforme Figura 5.8 e os parâmetros adotados estão de acordo com a norma NBR 15077/2004 “Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da cor e da diferença de cor por medida instrumental”.

5.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.3.1 Escâner e microscopia óptica digital

O mapeamento realizado permitiu avaliar qualitativamente a superfície dos revestimentos como mostram as figuras Figura 5.11 à Figura 5.16.

Figura 5.11 - Aparência do revestimento **referência** branco. (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

Figura 5.12 - Aparência do revestimento branco com **adição** de TiO_2 . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

Figura 5.13 - Aparência do revestimento branco com **pós-tratamento** com TiO_2 . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

Figura 5.14 - Aparência do revestimento **referência** amarelo. (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

Figura 5.15 - Aparência do revestimento amarelo com **adição** de TiO_2 . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

Figura 5.16 - Aparência do revestimento branco com **pós-tratamento** com TiO_2 . (a) Escâner do corpo de prova original; (b) Microscópio óptico digital – 50x; (c) Microscópio óptico digital – 300x.

As imagens de escâner mostraram a aparência homogênea de cor e textura dos corpos de prova brancos e amarelos, o mesmo foi observado com o microscópio digital no aumento de 50x. Já a ampliação de 300x identificou as fases que compõem os revestimentos (pasta e agregados).

Verificou-se que não existem diferenças aparentes entre os revestimentos brancos de referência, adição e pós-tratamento. Já nos amarelos que receberam o pós-tratamento percebeu-se uma leve diferença, pois estes apresentaram pontos esbranquiçados na superfície.

5.3.2 MEV com EDS

As imagens observadas com MEV (Figura 5.17) permitiram a análise qualitativa da distribuição de TiO_2 e identificação dos demais elementos químicos (Figura 5.18) presentes na superfície dos corpos de prova brancos de referência.

Figura 5.17 - Revestimento branco referência (0% TiO_2). **(a)** Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; **(b)** Mapeamento da área total por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; **(c)** Imagem de elétrons retroespalhados da superfície.

Figura 5.18- Revestimento branco referência. **(a)** EDS do ponto 1 indicando Si e O; **(b)** EDS do ponto 2 indicando Ca e O (baixo teor de Mg e Si); **(c)** EDS do ponto 3 indicando Ca e O (baixo teor de Mg, Si e Al); **(d)** EDS do ponto 4 indicando Si, Ca e O (baixo teor de Mg).

Os resultados demonstraram que a amostra extraída do revestimento branco referência apresentou os elementos Ca, Si e Ti identificados por EDS (Figura 5.18). Porém, o Ti praticamente não está presente na superfície da amostra aparecendo em raros e pequenos pontos, os quais não apareceram na edição da imagem mapeada pela falta de sinal (Figura 5.17 – b).

As imagens apresentadas na Figura 5.19 (a, b, c) referem-se à análise de MEV da amostra do revestimento branco com adição de TiO_2 à mistura e os espectros de EDS são apresentados na Figura 5.20 (a, b).

Figura 5.19 - Revestimento branco com adição de TiO_2 . **(a)** Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; **(b)** Mapeamento da área total por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; **(c)** Imagem de elétrons retroespalhados da superfície.

Figura 5.20 - Revestimento Branco com adição de TiO_2 . **(a)** EDS do ponto 1 indicando Ca e O (Mg e Si provêm das partículas sobre o grão); **(b)** EDS do ponto 2 indicando Si e O;

A Figura 5.21 a e b apresentou a imagem de MEV realizada na seção transversal da amostra.

Figura 5.21 - Revestimento branco com adição de TiO_2 . **(a)** Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal; **(b)** Mapeamento por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.

A amostra de revestimento branco com adição apresentou baixos teores de TiO_2 na superfície, pois o mesmo estava encoberto por Ca conforme mostrou a imagem da seção transversal (Figura 5.21). A predominância de Ca na superfície pode ser decorrente do fenômeno de carbonatação, pois o revestimento permaneceu em contato com o CO_2 do ambiente.

As imagens apresentadas nas Figura 5.22 e Figura 5.23 referem-se à amostra de revestimento branco com aplicação de pós-tratamento na superfície.

Figura 5.22 - Revestimento branco com pós-tratamento de TiO_2 . **(a)** Imagem de elétrons retroespalhados correspondente à área total mapeada; **(b)** Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo;

Figura 5.23 - Revestimento Branco com pós-tratamento de TiO_2 . (c) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 3,4mm de espessura; (d) Mapeamento da área transversal por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.

A amostra de revestimento branco com pós-tratamento apresentou Ti na sua superfície e em razão da facilidade de identificação destas partículas não foi gerado espectro por EDS. Como resultado, obteve-se a área total mapeada em imagem de elétrons retroespalhados e os respectivos mapeamentos para os elementos Ca, Si e Ti (Figura 5.22 a, b).

As imagens feitas da superfície (Figura 5.22 - b) apresentaram pontos de aglomeração de TiO_2 . Esta ocorreu, pois a suspensão aplicada permaneceu sobre a superfície com elevado ângulo de contato pela ação da camada hidrofugante que impediu a absorção da suspensão de TiO_2 homogeneamente. Desta forma a fração líquida evaporou e a fração sólida ficou agrupada como pode ser visualizado na imagem transversal (Figura 5.23).

As imagens apresentadas na Figura 5.24 referem-se à amostra extraída do revestimento amarelo de referência.

Figura 5.24 - Revestimento Amarelo referência (0% TiO_2); (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área total por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície. Detalhe da área rugosa (sem a "cobertura" de Ca); (d) Imagem de elétrons retroespalhados da área rugosa, sem "cobertura" de Ca. Números 1 e 2 indicam pontos de microanálise por EDS; (e) Espectro de EDS da área 1 indicando Ca e O (baixo teor de Si, Mg, S, Al e Ti); (f) Espectro de EDS do ponto 2 indicando Ca e O (baixo teor de Si e Mg).

O revestimento amarelo referência apresentou um pequeno conteúdo de Ti, que pode estar relacionado à composição química do cimento branco e do pigmento, pois ambos apresentam TiO_2 (rutilo) em suas formulações. No restante da amostra predomina a presença de Ca e Si (Figura 5.24 – b), provenientes do fenômeno da carbonatação e agredado respectivamente. Os pontos destacados na Figura 5.24 - c, d referem-se à localização dos espectros de EDS (Figura 5.24 e, f) os quais comprovam a pequena quantidade de Ti e demais elementos presentes na superfície da amostra.

As imagens das Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27 referem-se à amostra extraída do revestimento amarelo com adição de TiO_2 à mistura.

Figura 5.25 - Revestimento amarelo com adição de TiO_2 . (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície. Detalhe de área mais lisa, indicando "cobertura" de Ca e área mais rugosa (sem cobertura); (d) Imagem de elétrons retroespalhados da superfície.

Números 1 a 4 indicam pontos de microanálise por EDS.

Figura 5.26- Revestimento amarelo com adição de TiO_2 . **(a)** Espectro de EDS da área 1 (baixo teor de Si, Mg, S e Ti); **(b)** Espectro de EDS do ponto 2 (baixo teor de Si, Mg e Ti); **(c)** Espectro de EDS do ponto 3 (baixo teor de Si); **(d)** Espectro de EDS do ponto 4 indicando Si e O;

Figura 5.27 - Revestimento amarelo com adição de TiO_2 . **(a)** Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 3 mm de espessura; **(b)** Mapeamento por EDS do elemento Ti (amarelo).

A amostra amarela com adição de TiO_2 apresentou baixos teores de Ti na superfície, na qual os elementos preponderantes foram Ca e Si (Figura 5.25 - a, b, c, d). Notou-se maior dispersão das partículas na superfície e alguns aglomerados localizados em áreas rugosas, estes também foram identificados na seção transversal (Figura 5.27 - a, b).

As imagens apresentadas na Figura 5.28 (a, b, c, d) referem-se à superfície e seção transversal da amostra do revestimento amarelo com pós-tratamento de TiO_2 .

Figura 5.28 - Revestimento Amarelo com pós-tratamento; (a) Imagem de elétrons retroespalhados da área total mapeada; (b) Mapeamento da área por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo; (c) Imagem de elétrons retroespalhados da seção transversal. Amostra com aproximadamente 4,3mm de espessura; (d) Espectro por EDS: Ca = azul, Si = vermelho e Ti = amarelo.

Na amostra do revestimento amarelo com pós-tratamento foram identificados aglomerados de TiO_2 semelhante ao encontrado no branco com mesmo tratamento. A formação dos aglomerados é devida à presença de camada de hidrofugante que impediu a absorção da suspensão de TiO_2 (Figura 5.28 – a, b).

De uma forma geral os revestimentos confeccionados com adição à mistura apresentaram TiO_2 disperso na superfície. Esse fato decorre do processo de mistura utilizado

na confecção dos revestimentos, pois a energia empregada pode ser responsável pela separação dos aglomerados de TiO_2 . Outro fator que pode ter influenciado neste aspecto é o pH alcalino característico das matrizes cimentícias que proporciona condição ideal para dispersão das partículas, constatada nos ensaios de mobilidade eletroforética. Uma vez que o TiO_2 estava melhor disperso houve maior dificuldade na sua identificação por meio de MEV e EDS com os parâmetros utilizados no ensaio.

Os revestimentos com pós-tratamento apresentaram aglomerados de partículas sobre a superfície facilitando a sua detecção pelo MEV e EDS. A constatação destes sobre a superfície também foi relatada no trabalho apresentado por Folli et al. (2014), no qual os autores demonstram aglomerados de TiO_2 distribuídos ao longo da espessura da argamassa.

Dentre as formas de aplicação de TiO_2 o pós-tratamento apresentou maior concentração de partículas na superfície. Esse fato pode ser determinante para o desempenho da fotocatalise e degradação de matéria orgânica em materiais cimentícios rugosos.

5.3.3 Refletância Solar

A Figura 5.29 apresenta os resultados de refletância solar dos revestimentos brancos, amarelos e substrato de fibrocimento.

Figura 5.29 - Resultados de Refletância

Os resultados foram analisados estatisticamente para avaliar a influência da aplicação do TiO_2 na propriedade de refletância. A Figura 5.30 a, b apresenta a análise de variância (ANOVA) do efeito isolado da variável “Tipo de Revestimento”.

Figura 5.30 – Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” no percentual de refletância. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.

A aplicação dos revestimentos sobre o substrato de fibrocimento proporcionou um aumento de refletância na ordem de 75% para o branco e 60% para o amarelo, o que representa menor absorção de energia pela superfície.

Os cálculos da ANOVA permitiram demonstrar que a forma de aplicação do TiO_2 (adição ou pós-tratamento) aos revestimentos brancos e amarelos influenciou significativamente nos resultados de refletância. Verificou-se diferença significativa entre as médias dos tipos de revestimento com significância $p = 0,005$ e $p < 0,0001$ para revestimentos brancos e amarelos respectivamente. Os dados analisados apresentam intervalo de confiança de 95% (Detalhamento apresentado no Apêndice B).

Conforme o teste de Duncan, dentre os grupos que compõem a variável, o Pós-tratamento foi considerado significativamente diferente e superior aos demais (Referência e Adição) tanto nos revestimentos brancos como nos amarelos.

Apesar das diferenças significativas dos revestimentos brancos, os valores numéricos da refletância foram próximos entre si, sendo 0,83 para referência, 0,83 para Adição e 0,84 para Pós-tratamento com TiO_2 . No revestimento amarelo observou-se que a aplicação de Pós-tratamento com TiO_2 apresentou refletância (0,77) igual a do referência (0,77), já a adição à mistura gerou um comportamento oposto do esperado, pois reduziu o valor da refletância (0,76). Na prática essas variações de ambos os revestimentos não representam alteração do comportamento físico do material e, portanto não são perceptíveis pelo usuário.

Os resultados de refletância estão de acordo com os apresentados por Levinson; Akbari e Reilly (2007) que reportaram a refletância de 0,87 para telhas cerâmicas brancas

(material similar ao testado na presente pesquisa). Resultado semelhante também foi apresentado por Castro (2002) que mediu a refletância de tintas fornecidas pelo mercado, cujos percentuais foram de 88% para a cor branca e 71% para cor marfim.

Os valores numéricos demonstraram a homogeneidade entre os revestimentos brancos e amarelos, assim como a influência significativa da forma de aplicação de TiO_2 na propriedade de refletância. Porém na prática, essas diferenças não irão alterar a percepção da refletância do revestimento na sua condição inicial.

5.3.4 Espectrofotometria UV-VIS

A Figura 5.31 (a, b, c) apresenta a média dos resultados de refletância solar obtidos em 3 pontos de cada corpo de prova (10) dos revestimentos brancos de **Referência**, **Adição** e **Pós-tratamento** nos comprimentos de onda que compreendem o espectro solar (250 – 2500nm).

Figura 5.31 – Percentual de refletância dos revestimentos brancos em todo o espectro solar. (a) Revestimento referência (sem TiO_2); (b) Revestimento com **Adição** de TiO_2 à mistura; (c) Revestimento com aplicação de **pós-tratamento** com TiO_2 .

A refletância do revestimento branco de referência (Figura 5.30 – a) foi em torno de 90% em todo o espectro solar. Este resultado está de acordo com o estudo apresentado por

Levinson; Akbari e Reilly (2007), no qual reportaram espectros similares para a análise de telha cerâmica branca, com perfil de elevada refletância nas frações visível e infravermelho do espectro solar que comprova as propriedades frias do material.

Os revestimentos brancos com adição e pós-tratamento de TiO_2 (Figura 5.31 – b, c) também apresentaram elevada refletância nas frações visíveis e infravermelhas do espectro. Estes revestimentos distinguem-se pela absorção de energia na região UV do espectro, característica da presença de TiO_2 anatásio sobre a superfície, comprovando que estas partículas estão disponíveis na superfície de ambos para reações de fotocatalise.

A Figura 5.32 (a, b, c) apresenta a refletância dos revestimentos amarelos de **Referência, Adição e Pós-tratamento**.

Figura 5.32 – Percentual de refletância dos revestimentos amarelos em todo o espectro solar. **(a)** Revestimento referência (sem TiO_2); **(b)** Revestimento com Adição de TiO_2 à mistura; **(c)** Revestimento com aplicação de pós-tratamento com TiO_2 .

O revestimento amarelo de referência (Figura 5.31 - a) apresentou absorção de energia na região visível relacionada à presença do pigmento amarelo na composição. Contudo, apresentou elevada refletância (90%) na região visível e infravermelha, demonstrando que mesmo utilizando pigmento colorido é possível manter as propriedades de um revestimento frio.

Os revestimentos amarelos com adição (Figura 5.32 – b, c) e pós-tratamento apresentaram absorção de energia na região UV relativa à presença de TiO_2 sobre a superfície, bem como absorção de energia na região visível (~595 – 590nm) pelo pigmento utilizado que contém TiO_2 – rutilo em sua composição química.

A Figura 5.33 apresenta uma comparação entre as médias dos espectros de cada tipo de revestimento e o substrato de fibrocimento.

Figura 5.33 - Comparação da refletância entre todos os revestimentos testados com o substrato padrão (fibrocimento) para todo o espectro solar.

Neste gráfico se tem a dimensão do aumento da refletância com a aplicação do revestimento frio sobre o fibrocimento (de ~50% para ~90%), especialmente na região infravermelho (responsável pela geração de calor).

O detalhe apresentado na Figura 5.34 mostra a absorção de energia na região UV (presença de TiO_2 na superfície dos revestimentos) e na região visível (pigmento amarelo).

Figura 5.34 - Detalhe da refletância de cada tipo de revestimentos nas regiões UV e Visível do espectro solar.

A energia fornecida pela região UV do espectro solar de 3,2 eV (CASSAR et al., 2003; AÏSSA et al., 2011) é compatível com a absorvida pelas partículas de anatásio, responsáveis pela fotocatalise.

Aïssa et al. (2011) observaram que a intensidade de absorção de energia está relacionada com a quantidade de TiO_2 disponível na superfície. Os autores testaram argamassas contendo 0, 1, 2,5, 5 e 10% de adição em relação à massa de cimento. Por meio do ensaio de espectrofotometria verificaram a diminuição gradual da refletância na região UV de acordo com o aumento dos teores de TiO_2 , ou seja, quanto mais TiO_2 na superfície maior absorção de energia e portanto menor refletância.

Importante salientar que mesmo havendo sensível absorção de energia na região UV, esta representa apenas 6,6% da radiação solar, o que não influencia de maneira perceptível as propriedades térmicas da superfície, diferentemente da região visível que representa 44,7% e a infravermelha 48,7% de acordo com o espectro solar definido com AM1GH – *clear-sky AM1 global horizontal* ((ASTM E490, 2014)). De acordo com os dados analisados verificou-se que os materiais testados apresentaram elevada refletância nestas regiões, garantindo o desempenho esperado para os revestimentos frios.

Neste trabalho a técnica de UV-VIS foi fundamental para detecção de TiO_2 nas superfícies testadas, pois comprovou sua disponibilidade para fotocatalise. Este aspecto também foi relatado no trabalho de Aïssa et al. (2011) e Diamanti et al. (2013) e cabe salientar

que a intensidade dos picos varia de acordo com a quantidade e características das partículas de TiO_2 sobre a superfície.

Apesar da elevada refletância nas regiões visível e infravermelho, desejadas em um revestimento frio, observaram-se picos de absorção de energia aos 1400, 2000 e 2300 nm que podem estar associados à umidade presente na amostra (AQEEL; JAMIL; YUSOFF, 2011).

5.3.5 Emissividade

A Figura 5.35 apresenta os resultados de emissividade dos revestimentos brancos, amarelos e substrato de fibrocimento.

Figura 5.35 – Resultados de emissividade.

Os cálculos da ANOVA permitiram avaliar a influência da aplicação do TiO_2 nessa propriedade (Figura 5.36).

Figura 5.36 - Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” na emissividade. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.

As medidas de emissividade permitiram comprovar o comportamento homogêneo dos revestimentos com uma pequena variabilidade de resultados ($\varepsilon = 0,07$). Todas as superfícies avaliadas são compostas de minerais, ou seja, são compostas por materiais com a mesma natureza e, portanto apresentam o mesmo comportamento quanto à propriedade emissividade, mesmo quando comparadas à superfície de fibrocimento sem revestimento cimentício.

Os cálculos da ANOVA permitiram demonstrar que a variável “Tipo de revestimento” influenciou significativamente nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos com significância $p < 0,0001$. No entanto, essa variável não influenciou significativamente a emissividade dos revestimentos amarelos ($p = 0,71$) e estes dados apresentam intervalo de confiança de 95%.

A análise foi complementada com o teste de Duncan que demonstrou que o grupo Pós-tratamento foi considerado significativamente superior e diferente dos demais (Referência e Adição) para os revestimentos brancos, no entanto esta diferença não foi constatada para os amarelos, cujos 3 grupos foram considerados iguais.

Tanto a aplicação do pós-tratamento ($\varepsilon = 0,86$), quanto a adição ($\varepsilon = 0,84$) de TiO_2 elevaram a emissividade dos revestimentos brancos em relação ao referência ($\varepsilon = 0,83$), já nos revestimentos amarelos os valores de emissividade foram de 0,85 para o Pós-tratamento, 0,85 para Adição e 0,84 para referência, entretanto, esses incrementos não representam mudança no comportamento físico das superfícies.

O aumento da emissividade nos revestimentos brancos e amarelos com pós-tratamento pode estar relacionado ao cobrimento da suspensão de TiO_2 sobre a superfície, especialmente pela forma de distribuição, com áreas de maior e menor concentração de partículas de TiO_2 . Adicionalmente a rugosidade pode ser responsável pelo aumento da emissividade, pois essas superfícies apresentam maior área de contato em relação à energia incidente, que resulta em maior absorção e, consequentemente potencializa a emissão de energia ao ambiente, conforme Novo et al. (2014) e Roriz (2011)

5.3.6 Luminosidade

A determinação da cor foi feita considerando o parâmetro da luminosidade “L” da superfície, conforme Figura 5.37 que apresenta os resultados para os revestimentos brancos, amarelos e substrato de fibrocimento.

Figura 5.37– Resultados de luminosidade (L).

Por meio da análise estatística ANOVA (Figura 5.38) observou-se que o tipo de tratamento influenciou significativamente nos resultados de luminosidade das superfícies brancas e amarelas com significância $p < 0,0001$, cujos dados apresentam intervalo de confiança de 95%.

Figura 5.38 - Efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” na luminosidade. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.

O teste de Duncan demonstrou que o grupo Referência foi considerado significativamente diferente e inferior ao Pós-tratamento e Adição, que foram considerados iguais para os revestimentos brancos. Já para os revestimentos amarelos o Pós-tratamento foi significativamente diferente e superior aos demais.

Nos revestimentos brancos a adição de TiO_2 elevou a luminosidade (92,25) em relação ao pós-tratamento (92,15) e referência (91,85). O resultado contrariou o esperado, pois se esperava uma superfície mais luminosa com o pós-tratamento, assim como fora observado na refletância. Em termos numéricos a diferença de L foi de 0,4 do revestimento mais luminoso (Adição) para o menos (Referência).

Os resultados de luminosidade dos amarelos expressaram o comportamento esperado, pois o pós-tratamento e adição de TiO_2 aumentaram a luminosidade dos revestimentos. A diferença numérica entre o mais luminoso (Pós-tratamento – 86,87) e o menos luminoso (Referência – 85,31) foi de 0,66 que na prática não representou alteração perceptível da luminosidade

Neste estudo a aplicação de TiO_2 (pós-tratamento ou adição) em revestimentos brancos e amarelos tornou as superfícies ligeiramente mais claras. Verificou-se que a aplicação do pós-tratamento influenciou significativamente nos resultados de luminosidade. Entretanto este resultado não impactou na aparência da superfície branca, já nos revestimentos amarelos esta forma de aplicação do TiO_2 não foi minimamente perceptível na análise visual da superfície amarela em razão de sua aparência esbranquiçada. Desta forma a aplicação de suspensões de TiO_2 para propriedade autolimpante nas fachadas de edifícios de cores claras torna-se atraente, pois interfere pouco na aparência das edificações.

O mesmo resultado foi verificado por Smits et al. (2013) onde ocorreu aumento da luminosidade pela aplicação da suspensão de TiO_2 na superfície da argamassa cinza de 89 para 90, sem alterar significativamente a aparência visual da argamassa.

A diferença entre as formas de aplicação (adição e pós-tratamento) na concentração de TiO_2 sobre a superfície (125 vezes) poderia ter sido minimizada caso a dosagem do teor adicionado à mistura considerasse o volume total de finos do revestimento. A determinação do teor em relação à massa de cimento gerou uma concentração de TiO_2 na superfície muito abaixo da aplicação superficial em razão do baixo teor de cimento utilizado nesta argamassa. Embora este fator não influencie de maneira perceptível nas propriedades de refletância, emissividade e luminosidade, pode ser determinante para o desempenho da função autolimpante.

Além da diferença de cobertura de TiO_2 na superfície a forma de aplicação como Pós-tratamento precisa ser aprimorada no sentido de promover uma melhor dispersão das partículas na sua dimensão nanométrica. A presença dos aglomerados também é responsável pela aparência esbranquiçada no revestimento amarelo.

5.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

As imagens de escâner e microscopia digital óptica foram eficientes para avaliação da homogeneidade da aparência dos corpos de prova, com as quais foi possível constatar aparência esbranquiçada do revestimento amarelo com Pós-tratamento.

As observações feitas com MEV e EDS identificaram a distribuição de TiO_2 e demais elementos sobre a superfície.

As medidas de refletância mostraram-se homogêneas para o grupo dos revestimentos brancos e amarelos, cujos valores médios foram de 0,83 e 0,76 respectivamente. Os corpos de prova amarelos apresentaram redução da refletância na ordem de 9% em relação ao branco.

As medidas realizadas com o espectrofotômetro comprovaram a elevada refletância dos revestimentos brancos e amarelos nas faixas visível e infravermelho que somadas representam 93,4% do espectro solar (ASTM E490, 2014). O desempenho na faixa infravermelho é especialmente importante, pois é responsável pela irradiação ou emissão de calor para o ambiente. Adicionalmente, os revestimentos com TiO_2 apresentaram absorbância na região UV, característica das partículas de anatásio que absorvem essa energia (3,2 eV) para fotocatalise.

Os resultados de emissividade demonstraram que o tipo de aplicação do TiO_2 aos revestimentos foi significativo para os brancos, mas não para os amarelos. A emissividade do pós-tratamento foi levemente maior em relação aos demais (referência e adição de TiO_2), contudo, em termos numéricos, esta variação foi na ordem de 0,07 que não representa alteração perceptível para esta propriedade no desempenho térmico.

As medidas de luminosidade “L” foram influenciadas significativamente pela aplicação do TiO_2 . O revestimento com adição foi o mais luminoso para as superfícies brancas, enquanto o pós-tratamento foi o maior para as amarelas, confirmando o resultado obtido com a avaliação visual dos corpos de prova.

Os ensaios escolhidos para caracterização das superfícies foram complementares entre si e seus resultados demonstraram que os revestimentos confeccionados podem ser caracterizados como frios em razão de sua elevada refletância e emissividade, além de comprovar a existência de TiO_2 na superfície para atividade fotocatalítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAVA. ABRAVA - Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento. Disponível em: <<http://www.abrava.com.br/>>. Acesso em: 3 ago. 2015.

- AÏSSA, A. H. et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 1–8, 2011.
- AKBARI, H.; LEVINSON, R.; STERN, S. Procedure for measuring the solar reflectance of flat or curved roofing assemblies. **Solar Energy**, v. 82, p. 648–655, 2008.
- AQEEL, M.; JAMIL, M.; YUSOFF, I. Introduction to Remote Sensing of Biomass. In: ATAZADEH, I. (Ed.). . **Biomass and Remote Sensing of Biomass**. [s.l.] InTech, 2011.
- ASTM E490. **Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables**. [s.l.] ASTM International, 2014.
- ASTM E903. **Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres**. [s.l.] ASTM International, 2012.
- CASSAR, L. et al. **White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT. Durban: 2003
- CASTRO, A. P. DE A. S. **Análise da refletância de cores de tintas através da técnica espectrofotométrica**. Dissertação de Mestrado—Faculdade de Engenharia Civil: Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.
- DOULOS, L.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. Passive cooling of outdoor urban spaces. The role of materials. **Solar Energy**, v. 77, p. 231–249, 2004.
- EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia, 2013. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>.
- FOLLI, A. et al. Efficiency of Solar-Light-Driven TiO₂ Photocatalysis at Different Latitudes and Seasons. Where and When Does TiO₂ Really Work? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 5, p. 830–832, 2014.
- ICHINOSE, M.; INOUE, T.; SAKAMOTO, Y. Long-term performance of high-reflectivity exterior panels. **Building and Environment**, v. 44, n. 8, p. 1601–1608, 2009.
- LEVINSON, R.; AKBARI, H.; REILLY, J. C. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings. **Building and Environment**, v. 42, n. 7, p. 2591–2605, 2007.
- LIBBRA, A. et al. Spectral response data for development of cool coloured tile coverings. **Optics & Laser Technology**, v. 43, p. 394–400, 2009.
- MARTINS, E. A. <http://blogdaeternit.com.br/assunto/qualidade/>, 2012. Disponível em: <<http://blogdaeternit.com.br/assunto/qualidade/>>
- NOVO, M. M. M. et al. Fundamentos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. **Cerâmica** 60, p. 22–33, 2014.

PRADO, R. T. A.; FERREIRA, F. L. Measurement of albedo and analysis of its influence the surface temperature of building roof materials. **Energy and Buildings**, v. 37, p. 295–300, 2005.

PROCEL. **Relatório Anual e Demonstrações Contábeis**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <file:///C:/Users/ana.werle/Downloads/Relatorio_Anual_2007_v9.pdf>. Acesso em: 8 mar. 2015.

RORIZ, V. F. **Efeitos de ondulação e rugosidade de superfícies sobre suas absortâncias e emitâncias: Modelo teórico experimental**. Campinas: Faculdade Estadual de Campinas, 2011.

RUOT, B. et al. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Fungal and phototroph growth on fiber cement roofs and its influence on solar reflectance in a tropical climate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2014.

SMITS, M. et al. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

SUEHRCKE, H.; PETERSON, E. L.; SELBY, N. Effect of roof solar reflectance on the building heat gain in a hot climate. **Energy and Buildings**, v. 40, p. 2224–2235, 2008.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; AKBARI, H. Estimating the effect of using cool coatings on energy loads and thermal comfort in residential buildings in various climatic conditions. **Energy and Buildings**, v. 39, p. 1167–1174, 2007.

WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M. Pintura à base de cal como alternativa de revestimento frio. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 3, p. 149–157, 2014.

6 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PELA DEGRADAÇÃO DE CORANTE

O revestimento frio autolimpante é capaz de degradar o corante azul de metileno?

6.1 INTRODUÇÃO

Diferentes autores abordam a adição de TiO_2 anatásio aos revestimentos cimentícios para obter superfícies autolimpantes pela atividade fotocatalítica que ocorre pela exposição à radiação solar (AÍSSA et al., 2011; DIAMANTI; ORMELLESE; PEDEFERRI, 2008; RUOT et al., 2009). O comprimento de onda da região UV é compatível com a energia necessária para deslocar os elétrons da banda de condução para a banda de valência do anatásio e esta movimentação gera o par elétron-buraco que em contato com a umidade do meio formam hidroxilas e superóxidos capazes de degradar matéria orgânica (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Adicionalmente ocorre a alteração do ângulo de contato entre a água e a superfície ($\theta^\circ < 90^\circ$ tendendo a 0°), tornando-a hidrofílica (que facilita o arraste das sujidades pelo molhamento) (FINDENEGG; HERMINGHAUS, 1997).

A atividade fotocatalítica pode ser medida indiretamente por meio de ensaios como a degradação de corantes e gases nitrosos (NO_x) (AÍSSA et al., 2011; GUO; POON, 2013). A Tabela 6.1 apresenta uma relação de estudos desenvolvidos em matrizes cimentícias que verificaram o desempenho da fotocatalise pela degradação de corantes. Estes trabalhos foram realizados com diferentes teores, tipos e metodologias de aplicação do TiO_2 às matrizes cimentícias.

Tabela 6.1 - Relação de estudos que avaliam a atividade fotocatalítica por meio da degradação de corante.

Referência	% de TiO ₂ aplicado	Tipo e concentração do corante	Condições de ensaio	Medida de degradação do corante
Cassar et al. (2003)	Pasta de cimento branco com 5% de TiO ₂ em relação à massa de cimento.	<i>Phenantroquinone</i> (corante amarelo) em Methanol (100 1g/cm ²).	8 horas de radiação UV.	Alteração da refletância medida com espectrofotômetro.
Lackhoff et al. (2003)	Pasta de cimento comum com 10% de TiO ₂ .	Atrazine (herbicida).	8 horas de radiação UV.	Espectroscopia Raman.
Bolte 2005 apud Folli et al. (2012)	Argamassa de cimento branco com 0%, 3%, 6% e 10% de TiO ₂ em relação à massa de cimento.	Corante rodamina B - concentração não informada.	24 horas de radiação UV.	Variação da mudança de cor expressa pelas variações em ΔE .
Cassar (2005)	Argamassa de cimento branco com 2% de TiO ₂ em relação à massa de cimento.	Corante e concentração não informada.	30 horas de radiação UV.	Variação da mudança de cor expressa pelas variações em a .
Yuranova et al. (2007)	Placas de cimento cobertas com camadas de TiO ₂ /SiO ₂ .	1 gota de vinho tinto aplicada sobre área de 2,5 x 2,5cm.	48 horas de radiação UV + VIS - 290–800 nm.	Espectroscopia infravermelha.
Bonafous et al., (2009)	Argamassa de cimento comum e cimento branco. Traço: 1 (cimento): 3 (areia): 0,5 (água) com 1, 2, e 5% de TiO ₂ .	Rodamina B 3µg/cm ² e Bromocresol (coloração verde) 2,5 µg/cm ² .	30 horas de radiação UV.	Velocidade de variação da mudança de cor expressa pelas variações em a .

(continua na próxima pagina)

Tabela 6.1 - Relação de estudos que avaliam a atividade fotocatalítica por meio da degradação de corante. (continuação)

Referência	% de TiO ₂ aplicado	Tipo e concentração do corante	Condições de ensaio	Medida de degradação do corante
Ruot et al. (2009)	Argamassas e pastas de cimento comum. 30% (cimento), 65% (areia), 5% (fíler calcário) e A/c = 0,33. Adição de 0, 1, 3 e 5% de TiO ₂ .	Rodamina B 5,68 µg/cm ² .	30 horas de radiação UV.	Leituras diretas da variação em <i>a</i> .
Zhang; Tanadi e Li (2010)	Argamassa de cimento comum: 1 (cimento): 2,5 areia: 0,5 (água) com 0, 1, 2, 4, e 6 de TiO ₂ .	Rodamina B 3,93 µg/cm ² .	20 horas de radiação UV em equipamento QUV.	% de mudança de cor verificada pelas variações em <i>a</i> .
Folli et al. (2012)	Pasta de cimento branco com 3,5% de TiO ₂ . Testou dois tipos de TiO ₂ (PC-105 Millenium e A-HR Huntsman).	Rodamina B 1,0gl ⁻¹ – 1,2 cm ² .	Combinação de expostos à luz do dia + radiação UV e mantidos protegidos da luz e expostos à radiação UV.	Espectrofotometria UV-VIS.
Diamanti et al. (2013)	Argamassa de cimento branco - 5% (3% adicionado na forma de pó + 2% adicionado na forma de suspensão aquosa).	Rodamina B 10 ⁻⁵ M.	Degradação medida após 14h de exposição UV.	Calorimetria – Variação de cor (ΔE).
Krishnan et al. (2013)	5, 10, 15 e 20% de TiO ₂ adicionados a um revestimento de sílica (massa corrida). Argamassa contendo 2 e 4% de TiO ₂ .	Rodamina B 0,05g/L – aplicação de 4,2µg/cm ² .	Utilização de QUV/se ASTM – G 154-06 para de gradação.	UV-VIS + calorimetria - variação da mudança de cor expressa pelas variações em <i>a</i> .

De acordo com estes estudos pode se estabelecer um consenso quanto à importância da disponibilidade de TiO_2 para fotocatalise (KRISHNAN et al., 2013), pois quanto maior a concentração na superfície, melhor será o desempenho de degradação do corante (matéria orgânica) (HERRMANN, 2010; MARTINEZ et al., 2011; ÂNGELO et al., 2013). Este aspecto é observado independente do tipo de revestimento cimentício confeccionado (pasta, argamassa ou concreto), da procedência do TiO_2 e tipo de corante utilizado. Contudo, é importante ressaltar que o corante também é suscetível à degradação pela radiação UV e, portanto a análise do desempenho da fotocatalise deve ser realizada comparativamente a um material sem TiO_2 .

A aplicação de anatásio em matrizes cimentícias brancas é adotada preferencialmente devido à facilidade na visualização de alterações da aparência do corpo de prova após degradação do corante (CASSAR et al., 2003; BONAFOUS et al., 2009; FOLLI et al., 2012; DIAMANTI et al., 2013). Neste capítulo é avaliado o desempenho dos revestimentos frios autolimpantes por meio da degradação de corante azul de metileno.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A atividade fotocatalítica foi avaliada em laboratório indiretamente pela degradação do corante azul de metileno nos revestimentos brancos (BR) e amarelos (AM), sem (Referência) e com TiO_2 (Pós-tratamento e Adição). Optou-se pela utilização deste corante devido ao contraste deste com a cor original das superfícies testadas. 6 corpos de prova de cada tipo de revestimento foram submetidos a 2 ciclos compostos de: aspersão de corante e exposição às condições aceleradas (radiação UV e condensação). Após os procedimentos foram medidas a refletância e a luminosidade, esta somente no segundo ciclo.

Os resultados foram tratados estatisticamente com análise de variância (ANOVA – One Way), com a qual se verificou a influência da variável “Tipo de Revestimento” nas propriedades de refletância e luminosidade (L) dos corpos de prova nas diferentes etapas de degradação do corante.

O modelo matemático da ANOVA pressupõe um nível de probabilidade de 5% e a análise foi complementada com o teste de Duncan que avaliou a significância de cada grupo da variável, cujos cálculos foram feitos com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®¹⁴.

¹⁴ O detalhamento da análise estatística é apresentado no apêndice C.

6.2.1 Materiais utilizados

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os corpos de prova confeccionados com os revestimentos cimentícios de referência (sem TiO_2), com adição e pós-tratamento com TiO_2 brancos e amarelos. A avaliação foi realizada por meio da aplicação de corante azul de metileno na concentração de 1g/L de água deionizada.

6.2.2 Métodos

O ensaio de degradação do corante foi realizado duas vezes (ciclo 1 e 2) com objetivo de confirmar os dados obtidos por meio da exposição às condições que simulam o ambiente natural (radiação UV e condensação). O primeiro teste (ciclo 1) foi feito com corpos de prova novos e para confirmação do resultado optou-se pela reutilização dos mesmos com uma nova aplicação de corante (ciclo 2). Nesta etapa foi realizada uma avaliação qualitativa e quantitativa da alteração das propriedades de superfícies pela análise visual (escâner), refletância e luminosidade (L).

6.2.2.1 Aplicação do corante

A solução com corante foi aplicada com borrifador em duas etapas, com intervalo de 5 minutos entre elas, cobrindo a superfície homogeneamente. Os corpos de prova tratados foram secos à temperatura ambiente (25°C) em local protegido da luz por 7 dias antes da exposição à radiação UV e condensação. A Figura 6.1 apresenta o teor de corante dos corpos de prova brancos e amarelos, sem e com TiO_2 , aferido pela pesagem antes e após aplicação.

Figura 6.1 – Aplicação de corante. (a) Revestimentos brancos; (b) Revestimentos amarelos.

Verificou-se que a absorção do corante foi influenciada pelo tipo de tratamento das superfícies. Constatou-se que os revestimentos com pós-tratamento apresentaram menor quantidade de corante por área. Este resultado pode estar associado à camada de hidrofugante

que não permitiu a absorção da solução. A influência deste fator foi minimizada pela comparação da variação relativa de cada corpo-de-prova individual e não de valores médios.

6.2.2.2 *Exposição à radiação UV e condensação*

Após a secagem os corpos de prova foram expostos a radiação UV e condensação intercalados em 8h de radiação UV ($0,89\text{W/m}^2$) e 4 horas de condensação a 50°C cada, totalizando 60 horas de ensaio (40 horas de UV e 20 horas de condensação) realizados na câmara QUV/Se - Accelerated Weathering Tester, marca Q-Lab¹⁵.

6.2.2.3 *Análise visual dos corpos de prova*

Foi realizada a partir das imagens dos corpos de prova escaneados com equipamento HP Scanjet G2710 e resolução de 200dpi antes e após exposição aos ciclos de radiação UV e condensação para análise visual qualitativa da degradação do corante.

6.2.2.4 *Determinação da Refletância*

Esta foi realizada antes e depois da exposição dos corpos de prova (com corante) aos ciclos de radiação UV e condensação, cujas medidas foram feitas de acordo com a metodologia descrita no item 5.2.2.6.4 para quantificar a degradação do corante pela alteração da refletância.

6.2.2.5 *Determinação da Luminosidade (L)*

A medida de luminosidade das superfícies foi realizada na condição inicial, após a aplicação e degradação do corante de acordo com a metodologia descrita no item 5.2.2.6.6 (Capítulo 5).

6.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.3.1 *Análise visual dos corpos de prova*

Da Figura 6.2 à Figura 6.7 são apresentadas as imagens de 3 dos 6 corpos de prova de revestimentos brancos e amarelos, com e sem TiO_2 , utilizados no segundo ciclo do ensaio. As imagens apresentam a aparência das superfícies com o corante azul de metileno antes e após exposição à radiação UV e condensação. Dentre eles os revestimentos com pós-tratamento apresentaram aparência heterogênea com manchas sobre a superfície, resultado da ação do hidrofugante. Já os demais exibiram aparência homogênea antes e após degradação.

¹⁵ A duração do teste foi estipulada para que o mesmo ocorresse durante 5 dias úteis em função da disponibilidade de operação do equipamento.

Figura 6.2 - Corpos de prova brancos de referência (Sem TiO_2) com corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

Figura 6.3 - Corpos de prova brancos com adição de TiO_2 à mistura e corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

Figura 6.4 - Corpos de prova brancos de com pós-tratamento de TiO_2 e corante azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

Figura 6.5 - Corpos de prova amarelos de referência (Sem TiO_2) com azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

Figura 6.6 - Corpos de prova amarelos com adição de TiO_2 à mistura cimentícia e azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

Figura 6.7 - Corpos de prova amarelos com pós-tratamento de TiO_2 e azul de metileno. (a), (b) e (c) antes da exposição à radiação UV e condensação; (d), (e) e (f) após radiação UV e condensação.

As imagens ilustram a descoloração do corante após exposição às condições aceleradas nos corpos de prova sem e com TiO₂. Dentre os revestimentos que contém anatásio a adição apresentou melhor desempenho em relação ao pós-tratamento, pois visualmente a aparência dos brancos e amarelos foi recuperada a uma condição próxima da original. Este efeito pode ser decorrente de maior área específica gerada pela porosidade da superfície que contém TiO₂ uniformemente distribuído pela mesma.

O resultado obtido contrariou as expectativas, pois se esperava que o revestimento com pós-tratamento apresentaria o melhor desempenho em função da maior quantidade de partículas de TiO₂ disponíveis na superfície. Este comportamento pode ser decorrente da heterogeneidade de distribuição das partículas gerada pela utilização do hidrofugante constatada pelos ensaios de MEV. No qual se verificaram áreas com maior e menor concentração de TiO₂.

Os resultados obtidos estão de acordo com o trabalho apresentado por Smits et al. (2013), que realizaram a análise visual dos corpos de prova com adição de TiO₂, tratados com solução contendo negro de fumo, no qual verificou-se a recuperação da aparência original das superfícies após exposição à radiação UV. Adicionalmente, os autores reportaram o bom desempenho de fotocatalise para argamassas com menor quantidade de TiO₂, pois observaram que argamassas com 50 µg/ cm⁻² apresentaram degradação mais acentuada do que com 250 µg/ cm⁻².

Em relação à contribuição da porosidade com o desempenho da atividade fotocatalítica, os autores Folli et al. (2012); Krishnan et al. (2013) e Bianchi et al. (2014) demonstraram que esta característica somada à dispersão dos aglomerados de TiO₂ apresentam maior área e quantidade de partículas expostas à radiação UV e às moléculas de corante. Este comportamento foi confirmado por Folli et al. (2014) que realizaram estudo com dois tipos de TiO₂, A-HR Huntsman (micro) e PC-105 Millenium (nano), com a degradação do corante (rodamina B).

Em estudo realizado com aplicação superficial de suspensão de TiO₂/ZnAl (VULIC et al., 2015) sobre argamassas constataram que 10% do corante rodamina B foi degradado após 3,5h de exposição à radiação UV. Os autores estimam que com o aumento do tempo de exposição refletirá na obtenção de melhor desempenho de degradação.

Nesta pesquisa não se observou um bom desempenho para os revestimentos com pós-tratamento, cuja aparência final (após exposição acelerada) foi semelhante aos revestimentos sem TiO₂. No entanto, para a adição à mistura os dados obtidos na literatura estão de acordo com os apresentados na presente pesquisa, pois comprovam a eficiência da fotocatalise para

degradação de matéria orgânica e consequente recuperação da aparência original. Estima-se que o resultado obtido nesta pesquisa esteja relacionado à porosidade e à distribuição do anatásio na superfície, estes fatores podem ter ampliado a área com TiO_2 disponível para interação com a radiação UV e corante a ser degradado.

6.3.2 Refletância Solar

A Figura 6.8 apresenta as médias dos resultados de refletância solar dos revestimentos brancos e amarelos, sem e com TiO_2 ao longo do ensaio de degradação de corante azul de metileno.

Figura 6.8 – Alteração da refletância ao longo do ensaio de degradação de azul de metileno nos revestimentos brancos e amarelos.

Os dados demonstraram a redução da refletância original das superfícies brancas e amarelas após a aplicação do corante azul de metileno, a qual foi parcialmente recuperada depois da degradação do mesmo nos ciclos 1 e 2 do ensaio. Dentre os revestimentos testados o melhor desempenho foi observado para a adição de TiO_2 à mistura tanto para brancos como amarelos.

Na tabela 6.2 apresenta-se o percentual de recuperação da refletância após degradação do corante.

Tabela 6.2 - Percentual de recuperação da refletância em relação à condição inicial.

	Revestimento	Primeiro Ciclo		Segundo Ciclo	
		Degradação	Recuperação	Degradação	Recuperação
Branco	Referência	19%	89%	12%	91%
	Adição	28%	96%	16%	99%
	Pós-tratamento	19%	90%	16%	91%
Amarelo	Referência	15%	90%	8%	90%
	Adição	31%	94%	14%	97%
	Pós-tratamento	17%	93%	13%	92%

De uma forma geral os revestimentos com TiO_2 apresentaram maior degradação do corante comparativamente ao referência (sem TiO_2). Dentre os grupos testados a refletância do pós-tratamento foi inferior à adição e este comportamento pode ser explicado pela heterogeneidade na distribuição tanto do TiO_2 quanto do corante sobre a superfície, a qual foi gerada pela ação do hidrofugante. Os pontos com maior concentração de corante podem ter bloqueado o contato das partículas de TiO_2 com a radiação UV. Adicionalmente, a superfície possui áreas com aglomerados de TiO_2 e áreas sem TiO_2 gerando sítios com maior e menor atividade fotocatalítica. Outra hipótese refere-se ao tempo de ensaio, o qual pode não ter sido suficiente para degradar o corante e recuperar totalmente a refletância original do revestimento e por estas razões a aplicação de pós-tratamento não obteve o desempenho esperado. Já o revestimento com adição na mistura apresentou o melhor desempenho, que pode ser explicado pela distribuição homogênea do TiO_2 na superfície.

Importante salientar que a degradação pode ser observada mesmo nos corpos de prova de referência, pois os corantes orgânicos são suscetíveis à radiação UV, conforme também reportado por Folli et al. (2014).

O tratamento estatístico realizado a cada etapa de ensaio demonstrou que o tipo de revestimento, ou seja, a forma de aplicação do TiO_2 influenciou significativamente nos resultados de refletância com nível de significância $p < 0,01$ para brancos e amarelos. Os dados analisados foram complementados com o teste de Duncan que indicou que para os revestimentos brancos e amarelos, após degradação do corante, a adição foi considerada diferente e significativamente superior aos demais (referência e pós-tratamento) que confirma a análise visual. O detalhamento da análise estatística é apresentado no Apêndice C.

6.3.3 Colorimetria – parâmetro de Luminosidade (L)

A Figura 6.9 apresenta os resultados de luminosidade dos revestimentos brancos e amarelos antes e após aplicação e degradação do corante azul de metileno, cujas medidas foram realizadas somente no segundo ciclo de ensaio.

Figura 6.9 - Alteração da luminosidade (L) ao longo do ensaio de degradação de azul de metileno nos revestimentos brancos e amarelos.

A Tabela 6.3 apresenta a recuperação da luminosidade dos corpos de prova reutilizados.

Tabela 6.3 - Recuperação da luminosidade após degradação de azul de metileno.

Revestimento	% Recuperação da luminosidade (ciclo 2)
Referência BR	88%
Adição BR	95%
Pós-tratamento BR	88%
Referência AM	85%
Adição AM	95%
Pós-tratamento AM	88%

Os resultados de luminosidade seguiram o mesmo padrão de comportamento observado na refletância, pois a propriedade diminuiu com a aplicação do corante e foi parcialmente recuperada após degradação do mesmo. Tanto para revestimentos brancos quanto amarelos a condição original de luminosidade não foi alcançada e novamente a adição mostrou-se mais eficiente para degradação de corante comparada aos demais.

Este resultado está de acordo com o estudo apresentado por Krishnan et al. (2013) que confeccionou argamassas com cimento Portland comum (cinza) com adição de 5, 10, 15 e 20% de TiO_2 , no qual se constatou uma recuperação de ~80% da cor original após degradação do corante rodamina B em 26h de exposição ao UV. Resultados semelhantes foram reportados por Ruot et al. (2009), cuja recuperação da cor original foi de 60-70% utilizando uma argamassa com 5% de TiO_2 e Bianchi et al. (2014) que apresentaram uma degradação de 70% do corante azul de metileno aplicado sobre telha cerâmica (imersa em suspensão de TiO_2) após exposição à 3h de radiação UV-A (125W).

Em estudo realizado por Che Ramli et al. (2014) com 5, 10 e 15% de TiO_2 em revestimento polimérico, demonstraram que a degradação do corante azul de metileno foi de 98,24%, após 90 minutos de exposição ao UV, cujas medidas foram feitas com espectrofotômetro UV-VIS na faixa de comprimento de onda de 600 a 700 nm.

O tratamento estatístico demonstrou que a variável “Tipo de Revestimento” influenciou significativamente nos resultados de luminosidade com $p < 0,001$, considerando um intervalo de confiança de 95% para os dados analisados. Adicionalmente, o teste de Duncan demonstrou que o grupo adição foi considerado significativamente diferente e superior aos demais, tanto nos revestimentos brancos quanto nos amarelos.

A colorimetria também foi utilizada no estudo de Smits et al. (2013) que a consideraram eficiente para medir as variações de luminosidade. Adicionalmente, Bianchi et al. (2014) ressaltaram que o desempenho de degradação também está relacionado às condições de ensaio e as características da fonte de UV.

De uma forma geral os ensaios demonstraram a capacidade fotocatalítica do TiO_2 por meio da recuperação parcial das propriedades de refletância e luminosidade, cujo efeito poderia ter sido ampliado com aumento do tempo de exposição. Entretanto a aplicação de TiO_2 por pós-tratamento gerou manchamento heterogêneo do corante sobre a superfície em razão da presença de hidrofugante e que também sofreu uma degradação heterogênea em função da distribuição de aglomerados sobre a superfície. Já a adição de TiO_2 à mistura proporcionou melhor desempenho pela distribuição homogênea das partículas de anatásio na

superfície, assim como absorção homogênea do corante. Estes fatores podem ter colaborado com a interação entre as partículas fotocatalíticas e o material orgânico a ser degradado.

Os resultados de luminosidade comprovam numericamente o comportamento observado pela análise visual dos corpos de prova.

6.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Constatou-se que a absorção de corante azul de metileno foi influenciada pela forma de aplicação de TiO_2 nos revestimentos. O pós-tratamento, que apresenta camada hidrofugante, gerou manchamento heterogêneo sobre a superfície, enquanto as demais (adição e referência) absorveram o corante de forma homogênea.

As imagens de escâner foram adequadas para análise qualitativa da aparência dos corpos de prova, pelas quais se constatou maior degradação de corante nos revestimentos brancos e amarelos com adição de TiO_2 .

As formas de aplicação do TiO_2 nos revestimentos (adição e pós-tratamento) também influenciaram significativamente nas propriedades de refletância e luminosidade em todas as etapas do ensaio tanto para revestimentos brancos como amarelos.

Os ensaios de refletância e luminosidade comprovaram numericamente o resultado da análise visual dos corpos de prova.

O revestimento com adição apresentou o melhor desempenho para degradação de corante para estas condições de ensaio, mesmo com 125 vezes menos TiO_2 disponível sobre a superfície e absorvendo maior teor de corante/100cm².

O ensaio acelerado para degradação do corante azul de metileno e as metodologias utilizadas para avaliar as alterações observadas nas superfícies mostraram-se eficientes para quantificar a atividade fotocatalítica dos revestimentos frios sem e com TiO_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏSSA, A. H. et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2 . Case study of formaldehyde removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 1–8, 2011.

ÂNGELO, J. et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.

BIANCHI, C. L. et al. Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO_2 as powder or coated on porcelain-grès tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 27–31, 2014.

BONAFOUS, L. et al. **Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use**, 2009.

CASSAR, L. et al. **White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT. Durban: 2003

CASSAR, L. **NANOTECHNOLOGY AND PHOTOCATALYSIS IN CEMENTITIOUS MATERIALS**. In: NICOM2. Bilbao: 2005Disponível em: http://www.italcementi.it/NR/rdonlyres/F640E13E-2D29-4472-B647-066825FCCFDF/0/doc_NanotechnologyPhotocatalysis.pdf

CHE RAMLI, Z. A. et al. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–8, 2014.

DIAMANTI, M.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1349–1353, 2008.

DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.

FINDENEGG, G. H.; HERMINGHAUS, S. Wetting: Statics and dynamics. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 2, n. 3, p. 301–307, 1997.

FOLLI, A. et al. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539–548, mar. 2012.

FOLLI, A. et al. Efficiency of Solar-Light-Driven TiO₂ Photocatalysis at Different Latitudes and Seasons. Where and When Does TiO₂ Really Work? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 5, p. 830–832, 2014.

GUO, M.-Z.; POON, C.-S. Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO₂. **Building and Environment**, v. 70, p. 102–109, 2013.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

KRISHNAN, P. et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309–316, 2013.

LACKHOFF, M. et al. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement - Influence of semiconductor type and cement ageing. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 3, p. 205–216, 2003.

MARTINEZ, T. et al. Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p. 1808–1816, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.

RUOT, B. et al. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SMITS, M. et al. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

VULIC, T. et al. Photocatalytic activity and stability of TiO₂/ZnAl layered double hydroxide based coatings on mortar substrates. **Cement and Concrete Composites**, v. 58, p. 50–58, abr. 2015.

YURANOVA, T. et al. Photocatalytic discoloration of organic compounds on outdoor building cement panels modified by photoactive coatings. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, n. 2-3, p. 334–341, 2007.

ZHANG, S. IN-H.; TANADI, D.; LI, W. **Effect of photocatalyst TiO₂ on workability, strenght, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment**. In: 35TH CONFERENCE ON OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES. Singapore: 2010Disponível em:
<http://www.cipremier.com/e107_files/downloads/Papers/100/35/100035009.pdf>

7 INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NATURAL NAS PROPRIEDADES DAS SUPERFÍCIES FRIAS AUTOLIMPANTES

O TiO_2 amplia a durabilidade dos revestimentos frios?

7.1 INTRODUÇÃO

A durabilidade das edificações está sujeita à influência das condições do ambiente em que se encontra (JOHN; SATO, 2006). Fatores como deposição de material particulado, fuligem e crescimento microbológico influenciam no comportamento dos revestimentos expostos às condições naturais causando o escurecimento das superfícies (LEVINSON et al., 2005; BERDAHL et al., 2008; SHIRAKAWA et al., 2010). Para os revestimentos frios este fator é particularmente importante, pois interfere no desempenho das propriedades de refletância e emissividade.

A pesquisa realizada por Bretz; Akbari (1997) demonstrou a redução de 15% da refletância de materiais claros no primeiro ano de exposição natural, cujas medidas foram realizadas em diferentes locais nos EUA. Os autores ressaltaram que resultados mais precisos de desempenho são determinados pela agressividade do local, características do próprio material e requerem longos períodos de exposição. Os pesquisadores Berdahl et al. (2008); Berdahl; Akbari e Rose, (2002); Levinson et al., (2005); Sleiman et al., (2011) têm avaliado os fatores que alteram as propriedades de superfície. Há um consenso de que a radiação UV exerce maior influência no comportamento dos revestimentos orgânicos enquanto a deposição de material particulado e o crescimento microbológico modificam as superfícies dos inorgânicos, porém não se sabe até o momento a parcela de contribuição de cada um na alteração das propriedades de superfície.

A alteração da refletância ao longo do tempo também foi objeto de pesquisa de (ROODVOETS; MILLER; DESJARLAIS, [s.d.]) no qual se verificou a redução de 30 a 50% da refletância após 3,5 anos de exposição de membranas poliméricas sobre uma mesma cobertura localizada no leste do estado de Tennessee (EUA). A propriedade foi acompanhada

ao longo do tempo e após 1 ano de exposição os autores constataram que os revestimentos de elevada refletância inicial (0,86, 0,82 e 0,57) sofreram uma redução de 21, 25 e 18% respectivamente. A Figura 7.1 apresenta dados de outro estudo de exposição natural demonstrando a evolução da refletância de membranas termoplásticas de PVDF (*polyvinylidene difluoride*) de diferentes cores ao longo do tempo (BERDAHL et al., 2008).

Fig. 1. Solar reflectance of PVDF painted metals acquired from south Florida field exposures for BASF, Atofina, Akzo Nobel and Solvay Solexis.

Figura 7.1 – Refletância ao longo do tempo para membranas de PVDF (BERDAHL et al., 2008).

De acordo com o gráfico (Figura 7.1) se observa a estabilização da refletância com o passar do tempo. Infelizmente os valores de refletância iniciais não estão plotados o que impede a visualização da redução da refletância nos primeiros anos de exposição. Estes dados comprovam os resultados obtidos em trabalho apresentado por Bretz e Akbari (1997), no qual os autores ressaltaram que a redução da refletância tende a se estabilizar após 3 anos de exposição natural. Com base nestes estudos foi definido que para uma superfície ser considerada fria deve apresentar desempenho mínimo ao final de três anos de exposição natural. Os valores numéricos de refletância que caracterizam uma superfície fria são definidos por diferentes programas que visam alcançar metas de eficiência energética nos EUA (CRRC-1 STANDARD, 2010; EPA, [s.d.]; TITLE 24, 2008; USGBC; LEED, [s.d.]).

De acordo com os dados da literatura se percebe que a maior taxa de degradação das superfícies ocorre nos primeiros anos de exposição natural, a qual tende a diminuir com o aumento do tempo de exposição. No entanto, os dados analisados são válidos para os EUA, onde foram realizados os estudos de envelhecimento e que possui características climáticas e atmosféricas distintas. Além da especificidade do local de exposição, os dados da literatura testaram superfícies orgânicas, que são mais suscetíveis à ação da radiação UV e desta forma deixam uma lacuna referente ao comportamento dos revestimentos inorgânicos à exposição natural. No Brasil o “tempo mínimo” de exposição natural requerido para determinar o

desempenho de uma superfície fria é inexistente, pois não existe até o momento no país uma base de dados de refletância de revestimentos que possa auxiliar nesta especificação.

Considerando a necessidade da manutenção da refletância ao longo do tempo, o TiO_2 anatásio fotoativado pode ser utilizado para proporcionar a autolimpeza dos revestimentos frios cimentícios (CASSAR et al., 2003; BONAFIOUS et al., 2009; RUOT et al., 2009; LUCAS; FERREIRA; DE AGUIAR, 2013; DIAMANTI et al., 2013), pois degrada matéria orgânica e torna a superfície hidrofílica (MARANHÃO, 2009). No entanto, existem poucos dados sobre o desempenho destes revestimentos expostos às condições ambientais (MAURY; DE BELIE, 2010), especialmente as brasileiras. Assim como o impacto da forma de aplicação do TiO_2 às matrizes cimentícias (pós- tratamento e adição) na durabilidade.

O objetivo deste capítulo é avaliar a influência das condições de exposição natural na durabilidade das superfícies por meio da análise da refletância solar, emissividade e cor (luminosidade) dos revestimentos brancos e amarelos, sem e com TiO_2 expostos em diferentes sítios de envelhecimento. Além disso, essas propriedades serão avaliadas após procedimento de limpeza das superfícies realizado em cada etapa de coleta.

7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova foram expostos por 6 e 12 meses em três sítios de envelhecimento natural: Ubatuba (SP), Pirassununga (SP) e São Paulo – Cidade Universitária (SP). A cada coleta foram avaliadas as propriedades de refletância, emissividade, luminosidade e aparência dos revestimentos envelhecidos e após limpeza em 6 corpos de prova de cada tipo de revestimento.

Além do material utilizado nas duas etapas de coleta foram confeccionados corpos de prova extra para coletas previstas aos 3 e 5 anos de exposição natural.

Os dados foram tratados estatisticamente com análises de variância (ANOVA - Fatorial) com a qual se verificou a significância do efeito das variáveis “Tipo de revestimento”, “Sítio” e “Tempo” no comportamento das superfícies. O modelo matemático pressupõe um nível de probabilidade de 5%, cujos cálculos foram feitos com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®¹⁶.

¹⁶ O detalhamento da análise estatística encontra-se no Apêndice D.

7.2.1 Materiais utilizados

Nesta etapa do trabalho foram utilizados 630 corpos de prova distribuídos entre os três sítios de envelhecimento e a cada coleta foram retirados 6 exemplares de cada tipo de revestimento para os ensaios, os quais foram descartados posteriormente.

7.2.2 Caracterização dos sítios de envelhecimento

A Figura 7.2 apresenta a vista aérea, imagem do suporte de exposição e dados pluviométricos do sítio de Ubatuba.

(a)

(b)

Coordenadas geográficas:

(-23,500400, -45,119013)

-23° 30' 1,44" S, -45° 7' 8,45" W

Ambiente litorâneo.

(c)

(d)

Figura 7.2 - Caracterização Sítio Ubatuba. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET)¹⁷.

O município de Ubatuba está localizado no litoral norte de São Paulo, cujos limites são a Crista da Serra do Mar e o Oceano. Possui clima tropical atlântico, com vegetação

¹⁷ Os dados pluviométricos fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia – INMET são de Ubatuba, São Paulo e Casa Branca (próxima a Pirassununga), cidades que fazem parte da rede de estações pluviométricas do INMET.

Atlântica, temperatura média anual de 24°C, relevo constituído de planície litorânea, umidade relativa de 87,6%, irradiação anual média de 4,2 a 4,55 kWh/m², velocidade média dos ventos 5m/s. Em razão da proximidade da costa com a Serra do Mar registra precipitação constante, pois a mesma funciona como uma barreira aos ventos oceânicos. O acesso ao sítio de exposição dá-se pela rodovia BR 101 e o mesmo está próximo à Marina da Enseada do Flamengo. Na marina se realizam atividades de lavagem e manutenção das embarcações que podem influenciar na poluição atmosférica do local.

A Figura 7.3 apresenta a vista aérea, imagem do suporte de exposição e dados pluviométricos do sítio de Pirassununga.

(a)

(b)

Coordenadas geográficas:

(-21,95926, -47,45216)

-21° 57' 33,34" S, -47° 27' 7,78" W

Ambiente rural.

(c)

(d)

Figura 7.3 – Caracterização Sítio Pirassununga. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET).

O município de Pirassununga está localizado na região centro-leste do estado de São Paulo. Apresenta clima tropical de altitude, com temperatura média anual de 22°C, umidade relativa média de 73%, irradiação anual média de 5,25 a 5,60 kWh/m², velocidade do vento de 2,66 m/s e relevo composto de colinas. No município opera uma usina de produção de álcool e açúcar associada a uma unidade de cogeração de energia. Em razão desta atividade ocorre a

queima da palha de cana-de-açúcar que contribui com a poluição atmosférica, no entorno da área urbana.

A Figura 7.4 apresenta a vista aérea, imagem do suporte de exposição e dados pluviométricos do sítio de São Paulo.

(a)

(b)

Coordenadas geográficas:

(-23,55410, -46,73173)

-23° 33' 14,76" S,

-46° 43' 54,23" W

Ambiente urbano.

(c)

(d)

Figura 7.4 - Caracterização Sítio São Paulo. (a) Vista aérea da área; (b) Vista do suporte de exposição; (c) Coordenadas geográficas do local; (d) informações pluviométricas (Instituto Nacional de Meteorologia – INMET).

O clima da cidade de São Paulo é subtropical úmido, temperatura média anual de 22,4°C, umidade relativa de 78%, irradiação anual média de 4,20 a 4,55 kWh/m², velocidade média dos ventos de 5m/s. Este cenário sofre a influência das características da morfologia urbana (elevada densidade de construção em altura) que tende a elevar a temperatura da cidade. O sítio de envelhecimento está localizado dentro da cidade universitária – Engenharia Civil, próximo à rodovia SP-015 que margeia o Rio Pinheiros, a qual concentra grande fluxo de automóveis.

Os dados referentes à temperatura e umidade relativa média de todos os sítios foram encontrados no site: www.inmet.gov.br. Os dados de irradiação solar foram consultados em Colle; Pereira (1998) e a velocidade dos ventos em Pereira (2006).

7.2.3 Procedimento de coleta

As coletas ocorreram aos 6 e 12 meses de exposição, nesses dois eventos os corpos de prova foram retirados do suporte e acondicionados em embalagens de papel manteiga revestidas com papel de alumínio esterilizadas para evitar contaminações e preservar os microrganismos para análises posteriores. Foram coletados 6 corpos de prova de cada tipo de revestimento, os quais foram descartados após ensaios.

7.2.4 Procedimento de limpeza

Após análises das propriedades superficiais dos revestimentos envelhecidos, 3 dos 6 corpos de prova foram lavados para verificar a recuperação da refletância depois dos períodos de exposição.

O procedimento de limpeza baseou-se no trabalho apresentado por Levinson et al. (2005), no qual se utilizou hipoclorito de sódio e abrasão para recuperação parcial das propriedades da superfície.

A presente pesquisa utilizou uma solução de água deionizada com 2% de hipoclorito de sódio (recomendado pelo fabricante para limpeza em áreas externas) e escova de PVC¹⁸ para limpeza. Esta foi molhada na solução e em seguida aplicada sobre a superfície dos corpos de prova envelhecidos com movimentos circulares e em cruz, totalizando 5 movimentos circulares, 5 horizontais e 5 verticais com molhamento entre eles, com duração de aproximadamente 30 segundos.

Após limpeza, os mesmos foram enxaguados em água corrente para remoção do material particulado solto na superfície e secos por 7 dias à temperatura ambiente, protegidos da luz.

7.2.5 Indicadores de degradação

A avaliação da aparência dos corpos de prova envelhecidos e limpos foi realizada por meio das imagens de escâner, microscopia digital e microscopia eletrônica de varredura. Já as propriedades das superfícies foram verificadas nos ensaios de refletância com refletômetro e espectrofotometria UV-VIS, emissividade e luminosidade. Os parâmetros de ensaio adotados nesta etapa do trabalho são os mesmos apresentados no Capítulo 5. Adicionalmente foi realizado um estudo piloto para avaliação qualitativa da ação do hidrofugante aplicado nos revestimentos com Pós-tratamento. As imagens de deposição da gota de água sobre estas

¹⁸ A abrasão leve foi realizada com escova de cerdas flexíveis.

superfícies foram feitas em corpos de prova na sua condição original e após 12 meses de exposição natural.

7.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

7.3.1 Análise visual

7.3.1.1 Escâner dos corpos de prova

Os revestimentos brancos e amarelos foram escaneados aos 0, 6 e 12 meses de envelhecimento natural em Ubatuba, Pirassununga, São Paulo e após limpeza na última coleta e a aparência dos mesmos pode ser visualizada nas Figura 7.5 à Figura 7.10 (a – l). Dos 6 corpos de prova envelhecidos e dos 3 limpos apenas uma imagem foi escolhida aleatoriamente para exemplificar a aparência após cada etapa do ensaio.

Figura 7.5 – Corpos de prova brancos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.6 - Corpos de prova amarelos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.7 - Corpos de prova brancos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.8 - Corpos de prova amarelos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.9 - Corpos de prova brancos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.10 - Corpos de prova amarelos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Aparência Original; (d), (e), (f) Aparência após 6 meses de exposição; (g), (h), (i) Aparência após 12 meses de exposição; (j), (k), (l) Aparência após limpeza aos 12 meses.

As imagens demonstraram o escurecimento das superfícies ao longo do tempo de envelhecimento e mesmo após limpeza. Observou-se que os corpos de prova expostos em Ubatuba apresentaram aparência menos escurecida. Por meio da análise visual se verificou que não houve deposição expressiva de material particulado sobre os mesmos, fator que pode ter contribuído para a condição dos corpos de prova. Já nos sítios de Pirassununga e São Paulo se constatou elevada deposição de sujidades sobre as superfícies, nas quais se percebeu a progressão do escurecimento com o aumento do tempo de exposição.

No sítio de Pirassununga o material encontrado sobre as superfícies apresentou coloração avermelhada, característica do solo local, enquanto que em São Paulo as cores predominantes foram cinza e preto. Estas diferenças de coloração estão relacionadas à natureza do material particulado depositado, assim como microrganismos característicos de cada local.

Por meio da análise visual não foi possível identificar diferenças na aparência entre os revestimentos sem e com TiO_2 , pois se notou homogeneidade de escurecimento sobre as superfícies para todos os sítios e períodos de exposição. Dentre os revestimentos com anatásio, as superfícies amarelas com pós-tratamento apresentaram aparência esbranquiçada em comparação com os demais, desde sua condição original até o final do envelhecimento.

Após limpeza se constatou maior dificuldade de remoção das sujidades para os revestimentos brancos expostos por 12 meses em Pirassununga e São Paulo, contudo se verificou que a aparência de todas as superfícies foi parcialmente recuperada. Os corpos de prova que apresentaram aparência visual semelhante à original foram os expostos em Ubatuba, seguidos de Pirassununga e por último São Paulo.

Visualmente não foi possível notar diferenças entre os tipos de revestimentos depois do procedimento de limpeza. Porém durante a execução desta se constatou certa facilidade na remoção das sujidades nos revestimentos com pós-tratamento. Este comportamento pode estar associado à camada hidrofugante que minimizou a deposição do material particulado nos poros. Com relação aos sítios de exposição se observou maior dificuldade de limpeza para as superfícies expostas nos sítios de Pirassununga e São Paulo respectivamente.

7.3.1.2 Microscopia óptica digital

O mapeamento realizado com microscópio óptico digital permitiu avaliar a área central dos corpos de prova com ampliações de 50x, 200x e 300x que auxiliaram no entendimento das mudanças da aparência ocorridas pela deposição de material particulado e crescimento microbiológico. A Figura 7.11 apresenta a aparência original dos revestimentos

brancos e amarelos¹⁹, antes da exposição natural. As imagens da Figura 7.11 à Figura 7.17 foram captadas após coleta aos 12 meses de envelhecimento natural e limpeza.

Figura 7.11 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos e amarelos antes da exposição. (a), (b), (c) Ampliação de 50x BR; (d), (e), (f) Ampliação de 300x BR; (g), (h), (i) Ampliação de 50x AM; (j), (k), (l) Ampliação de 300x AM.

¹⁹ A aparência azulada para revestimentos brancos e rosada nos amarelos está relacionada à condição de iluminação da sala onde foram realizados os ensaios. Como o equipamento localizava-se próximo a uma janela a iluminação externa pode ter influenciado na cor das imagens.

Figura 7.12 – Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.13 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em Ubatuba. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.14 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.15 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em Pirassununga. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.16 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova brancos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

Figura 7.17 - Microscopia óptica digital nos corpos de prova amarelos expostos em São Paulo. (a), (b), (c) Ampliação de 50x após 12 meses de exposição; (d), (e), (f) Ampliação de 300x após 12 meses de exposição; (g), (h), (i) Ampliação de 50x após limpeza aos 12 meses; (j), (k), (l) Ampliação de 300x após limpeza aos 12 meses.

As imagens obtidas pela microscopia óptica digital com aumento de 50x apresentam um aspecto homogêneo de sujidades sobre as superfícies expostas por 12 meses em Ubatuba, nas quais foram identificados somente alguns pontos de escurecimento que podem ser atribuídos ao crescimento microbiológico.

Os revestimentos expostos em Pirassununga apresentaram aparência superficial semelhante. Em ambos os conjuntos de corpos de prova se observou elevada deposição de material mineral de cor avermelhada advindo do solo (característico da região) e crescimento microbiológico com o mesmo padrão de coloração em todas as superfícies. Este mesmo comportamento foi constatado nos revestimentos expostos em São Paulo com a diferença de coloração (acinzentada e preta) dos materiais particulados e crescimento biológico observados neste sítio.

Por meio desta análise não foi possível identificar diferenças entre os revestimentos sem e com TiO_2 . Entretanto, a mesma foi eficiente para demonstrar visualmente diferenças no aspecto das sujidades de cada sítio de exposição, com relação ao material particulado e microbiológico. A identificação de prováveis estruturas biológicas nas imagens feitas com aumento de 300x demonstraram que a presença de TiO_2 na superfície não foi eficiente para degradá-las.

Este resultado foi mais evidente nos revestimentos expostos em São Paulo e Pirassununga e pode estar relacionado com a frequência de chuvas registrada em ambos os sítios. Nestes dois casos o período até a primeira coleta coincidiu com um período de seca, que pode ter contribuído com o acúmulo de material particulado e crescimento microbiológico, os quais não foram removidos pelas chuvas registradas no segundo semestre de exposição. Esta sobreposição de camadas pode ser responsável pelo bloqueio das partículas de TiO_2 à radiação UV impedindo a degradação da matéria orgânica pela ação da fotocatalise. Além da frequência de chuvas as próprias características do material particulado e espécies microbiológicas visualizadas na superfície, as quais são distintas para cada sítio, podem ter influenciado na facilidade ou dificuldade de degradação pela fotocatalise.

7.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O ensaio de MEV foi realizado somente para amostras envelhecidas e lavadas aos 12 meses provenientes do sítio de São Paulo, cujo objetivo foi avaliar a permanência de TiO_2 sobre a superfície. A Figura 7.18 apresenta o mapeamento da amostra branca com adição de TiO_2 na sua condição original, após 12 meses de exposição e limpeza e a Figura 7.19 refere-se às imagens da amostra branca com pós-tratamento exposta às mesmas condições.

Figura 7.18 – Mapeamento por EDS com MEV (Ca – azul, Si – vermelho, Ti – amarelo) do revestimento branco com adição de TiO_2 exposto em São Paulo por 12 meses e limpo.

Figura 7.19 - Mapeamento por EDS com MEV (Ca – azul, Si – vermelho, Ti – amarelo) do revestimento branco com pós-tratamento de TiO_2 exposto em São Paulo por 12 meses e limpo.

As imagens de MEV realizadas no corpo de prova com adição de TiO_2 demonstraram que a distribuição de Ti sobre a superfície manteve-se depois de 12 meses de exposição e procedimento de limpeza. A constatação da presença deste comprovou que mesmo com a remoção de parte do material pela limpeza e/ou lixiviação natural se observou Ti disponível para a atividade fotocatalítica. Já nas imagens obtidas na amostra de pós-tratamento constatou-se que houve uma remoção parcial do Ti sobre a superfície depois de 12 meses, comprovando a ação da lixiviação natural sobre a mesma. Adicionalmente percebeu-se a remoção quase total do Ti com o procedimento de limpeza, exceto para as partículas localizadas no fundo dos poros. Portanto, a aplicação do pós-tratamento não permitiu manter a ação fotocatalítica após procedimento de limpeza, comprometendo sua durabilidade.

Nos revestimentos com pós-tratamento verificou-se que os aglomerados de TiO_2 estão, em sua maioria, adjacentes às partículas de silício e não sobre estas. Além disto, o Ti identificado nas imagens após envelhecimento e limpeza pode estar relacionado à própria composição do cimento que possui 0,07% de TiO_2 , provavelmente na forma cristalina de rutilo.

Em ambos os revestimento na condição original se verificou uma espécie de camada formada por CaCO_3 , o qual pode ser oriundo do fenômeno de carbonatação do cimento na superfície. Após o período de exposição natural e procedimento de limpeza nota-se a remoção desta camada superficial, pois as partículas de silício se tornam mais evidentes com seus limites (bordas) melhor definidos.

O ensaio permitiu avaliar visualmente a influência da lixiviação sobre os revestimentos, após exposição natural e procedimento de limpeza, o qual foi responsável pela remoção quase integral da camada de pós-tratamento. Desta forma, se comprovou que o revestimento com pós-tratamento não é uma alternativa durável, pois não resiste à ação de intempéries e limpeza. Enquanto o revestimento com adição apresenta partículas de TiO_2 na superfície para atividade fotocatalítica mesmo após estes eventos e portanto pode ser considerado mais durável.

Além da identificação de TiO_2 sobre a superfície, o MEV também permitiu detectar o crescimento microbológico nas amostras coletadas aos 12 meses em Pirassununga e São Paulo. As Figura 7.20 e Figura 7.21 ilustram estruturas orgânicas encontradas sobre os revestimentos com MEV.

Figura 7.20 – Microrganismos encontrados nos revestimentos brancos com pós-tratamento expostos em Pirassununga após 12 meses de exposição.

Figura 7.21 – Microrganismos encontrados nos revestimentos brancos pós-tratamento expostos em São Paulo após 12 meses de exposição.

As imagens comprovaram o crescimento microbiológico sobre as superfícies que, de acordo com Shirakawa et al. (2010, 2014) cada sítio de exposição apresenta especificidades em relação às espécies que se desenvolvem sobre o material cimentício. Adicionalmente se constatou que a presença de TiO_2 nos revestimentos não impediu o seu desenvolvimento.

7.3.2 Refletância solar com refletômetro portátil

A Figura 7.22 apresenta os resultados do comportamento de refletância solar dos corpos de prova brancos e amarelos envelhecidos e limpos que foram coletados aos 6 e 12 meses de exposição natural em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo (SP).

Figura 7.22 – Alteração da refletância ao longo do tempo.

As Tabela 7.1 e Tabela 7.2 apresentam os resultados de refletância, assim como os percentuais de redução desta propriedade dos revestimentos brancos e amarelos aos 6 e 12 meses de exposição natural em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo, bem como recuperação parcial da mesma após procedimento de limpeza. O erro do padrão da média de amostras é apresentado no apêndice D.

Tabela 7.1 - Resultados de refletância solar após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos brancos.

Sítio	Revestimentos Brancos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Refletância Inicial	0,83	0,83	0,84
	Diferença Inicial – 6 meses	0,19	0,05	0,03
	Alteração aos 6 meses	-23%	-6%	-3%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	98%	98%	99%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,02	0,03	0,04
	Alteração aos 12 meses	-3%	-4%	-4%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	99%	99%	99%
Pirassununga	Refletância Inicial	0,83	0,83	0,84
	Diferença Inicial – 6 meses	0,07	0,09	0,10
	Alteração aos 6 meses	-8%	-11%	-12%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	98%	95%	97%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,12	0,10	0,13
	Alteração aos 12 meses	-13%	-11%	-15%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	96%	94%	96%
São Paulo	Refletância Inicial	0,83	0,83	0,84
	Diferença Inicial – 6 meses	0,14	0,13	0,16
	Alteração aos 6 meses	-16%	-15%	-18%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	93%	94%	95%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,14	0,16	0,15
	Alteração aos 12 meses	-16%	-18%	-18%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	94%	91%	91%

Tabela 7.2 - Resultados de refletância solar após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos amarelos.

Sítio	Revestimentos Amarelos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Refletância Inicial	0,76	0,76	0,77
	Diferença Inicial – 6 meses	0,19	0,02	0,04
	Alteração aos 6 meses	-24%	-2%	-5%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	98%	99%	96%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,07	0,05	0,05
	Alteração aos 12 meses	-9%	-7%	-7%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	96%	97%	96%
Pirassununga	Refletância Inicial	0,76	0,76	0,77
	Diferença Inicial – 6 meses	0,08	0,75	0,78
	Alteração aos 6 meses	-11%	-10%	-10%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	95%	97%	96%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,12	0,10	0,13
	Alteração aos 12 meses	-16%	-13%	-17%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	92%	95%	93%
São Paulo	Refletância Inicial	0,76	0,76	0,77
	Diferença Inicial – 6 meses	0,13	0,13	0,12
	Alteração aos 6 meses	-18%	-17%	-6%
	Recuperação após limpeza aos 6 meses	91%	92%	92%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,15	0,14	0,15
	Alteração aos 12 meses	-20%	-18%	-20%
	Recuperação após limpeza aos 12 meses	92%	92%	92%

Os dados da refletância solar ao longo do tempo e após procedimento de limpeza foram tratados estatisticamente com ANOVA fatorial, cujo comportamento é apresentado da Figura 7.23 à Figura 7.26.

Figura 7.23 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.24 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

Figura 7.25 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.26 – Resultados da análise estatística da refletância dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

A Tabela 7.3 apresenta em ordem decrescente de significância o desempenho dos revestimentos brancos e amarelos aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.

Tabela 7.3 – Refletância aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan²⁰.

Sítio	Tipo de Revestimento	Refletância BR	Tipo de Revestimento	Refletância AM
UBA	Referência	0,81	Pós-tratamento	0,71
	Pós-tratamento	0,80	Adição	0,70
	Adição	0,80	Referência	0,69
PIRA	Adição	0,73	Adição	0,66
	Referência	0,71	Referência	0,64
	Pós-tratamento	0,70	Pós-tratamento	0,63
SP	Referência	0,69	Adição	0,62
	Pós-tratamento	0,68	Pós-tratamento	0,62
	Adição	0,67	Referência	0,61

Os resultados da análise estatística permitiram demonstrar que a interação entre as variáveis: “Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio” influenciou significativamente nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos envelhecidos naturalmente e após sua limpeza com significância $p < 0,001$ nos três sítios de exposição.

A análise isolada da variável “Tipo de Revestimento” permitiu confirmar estatisticamente que o teor de TiO_2 adicionado foi significativamente eficiente para minimizar o processo de alteração da propriedade de refletância nas superfícies aos longo do tempo. Porém na prática estas diferenças entre os revestimentos são tênues, pois apresentam valores numéricos de refletância próximos entre si e desta forma não são perceptíveis na sua aparência, tampouco interferem no seu comportamento físico. Já a influência das variáveis tempo e sítio é evidente tanto na análise estatística de dados como na percepção visual das modificações ocorridas na superfície dos revestimentos.

Importante ressaltar que a 1ª coleta foi realizada aos 6 meses de exposição que coincidiu com o período de seca, especialmente em São Paulo e Pirassununga e a 2ª coleta coincidiu com período chuvoso nos três sítios. O desempenho da refletância está relacionado com os dados pluviométricos e especificidades do sítio de exposição como ventos, temperatura, características do solo e atividades desenvolvidas nas áreas adjacentes ao local de exposição, as quais influenciam na poluição atmosférica. A influência da combinação destes fatores foi comprovada pelos cálculos da ANOVA, os quais permitiram demonstrar que a menor redução da refletância ao final de 12 meses ocorreu em Ubatuba, seguida de Pirassununga e por último São Paulo.

²⁰ A ordem decrescente de valores apresentados na tabela 7.3 está de acordo com os resultados do teste de Duncan que determina a ordem de significância da média de cada grupo das variáveis.

Dentre as formas de aplicação do anatásio a adição de TiO_2 à matriz cimentícia apresentou desempenho superior em relação aos demais (referência e pós-tratamento) nos sítios de Pirassununga e São Paulo. Este comportamento pode estar relacionado à distribuição homogênea de TiO_2 sobre a superfície que foi ativado pela radiação UV e degradou material orgânico. Além desse aspecto a eficiência da ação fotocatalítica pode estar associada à natureza e espessura da camada do material depositado. Caso a camada seja demasiado espessa o TiO_2 não teria condições de degradá-la, pois estaria encoberto pela mesma impedido de interagir com a radiação UV. Percebeu-se que houve uma redução expressiva da refletância dos revestimentos de referência brancos e amarelos expostos por 6 meses em Ubatuba (mar/14 a set/14). Este comportamento está associado à umidade excessiva sobre a superfície. Berdahl; Akbari; Rose (2002) verificaram que a redução da refletância está relacionada à deposição de negro de fumo sobre a superfície, o qual está presente na atmosfera e pode ser mais evidente em áreas populosas com maior incidência da queima de combustíveis. Os autores observaram que a maior taxa de redução da refletância ocorre no primeiro ano de exposição natural e esta tende a diminuir ao longo do tempo, pois a superfície retém apenas uma porção dos elementos da atmosfera. Adicionalmente ressalta-se que a deposição de poeira, minerais e fuligem depende da localização geográfica, altura da cobertura, ventos e frequência de chuvas.

Apesar das diferenças nas características dos locais de exposição os percentuais de redução de 14,38% e 18,37% obtidos nos revestimentos expostos em Pirassununga e São Paulo respectivamente, ao final de 12 meses são semelhantes aos encontrados na literatura. Bretz; Akbari (1997); Berdahl; Akbari; Rose (2002) verificaram reduções de 10% e 15% da refletância no primeiro ano de exposição para revestimentos cimentícios, membranas de PVC e painéis metálicos respectivamente. Roodvoets; Miller; Desjarlais, [s.d.] encontraram percentuais de 21, 25 e 18% para o mesmo período em membranas de PVC e TPO e Takebayashi et al. (2015) 12,5, 14,8 e 19,3% após 700 dias de exposição (~2 anos) de superfície com pintura branca refletiva. A exceção está para os revestimentos expostos em Ubatuba cuja média de redução foi de aproximadamente 6%. É importante salientar que esta comparação é apenas um indicativo da magnitude de alteração do comportamento de uma superfície refletiva ao longo do tempo, pois os materiais utilizados nos estudos citados foram diferentes. Estes materiais possuem natureza orgânica e inorgânica e, portanto estão suscetíveis a diferentes fatores de degradação.

Além de todas as diferenças entre os estudos encontrados na literatura e esta pesquisa, existe o fator relacionado à presença de TiO_2 com finalidade autolimpante. Nenhum dos

autores apresenta um estudo de durabilidade deste tipo de revestimento, o que demonstra a falta de dados sobre o tema tornando mais difícil a avaliação dos resultados.

Todos os revestimentos sofreram redução da refletância pelo escurecimento aos 6 e 12 meses de exposição, em todos os sítios de envelhecimento. Esta propriedade foi parcialmente recuperada depois do procedimento de limpeza. A Tabela 7.4 apresenta os valores de refletância dos revestimentos brancos e amarelos envelhecidos por 12 meses após limpeza. Os mesmos estão listados em ordem decrescente de acordo com a significância demonstrada pelo teste de Duncan.

Tabela 7.4 – Refletância após limpeza aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.

Sítio	Tipo de Revestimento	Refletância BR	Tipo de Revestimento	Refletância AM
UBA	Pós-tratamento	0,83	Adição	0,74
	Referência	0,82	Pós-tratamento	0,73
	Adição	0,82	Referência	0,73
PIRA	Pós-tratamento	0,80	Adição	0,72
	Referência	0,80	Pós-tratamento	0,72
	Adição	0,78	Referência	0,70
SP	Pós-tratamento	0,79	Pós-tratamento	0,71
	Referência	0,78	Referência	0,70
	Adição	0,75	Adição	0,70

O procedimento de limpeza com hipoclorito de sódio e abrasão foi eficiente para recuperação de 98% da refletância original dos revestimentos expostos por 12 meses em Ubatuba, 94% de Pirassununga e 92% de São Paulo. O melhor desempenho foi observado em Ubatuba, o qual provavelmente está relacionado à limpeza periódica pela chuva e demais características do local que proporcionaram um ambiente com menor deposição de poluentes e crescimento microbiológico. O pior desempenho foi observado nos revestimentos expostos em São Paulo, pois a natureza das partículas e o tipo de crescimento microbiológico, ambos de coloração escura (pretas) foram de difícil remoção pela limpeza.

Após limpeza verificou-se que os revestimentos brancos com pós-tratamento apresentaram o melhor desempenho em todos os sítios de exposição e amarelo exposto em São Paulo para recuperação parcial da refletância, com significância $p < 0,001$. Este resultado pode estar relacionado à ação da camada hidrofugante que atuou como proteção entre a superfície porosa e a aderência do material particulado, facilitando a remoção das sujidades. Já os revestimentos amarelos com adição de TiO_2 expostos em Ubatuba e Pirassununga apresentaram melhor desempenho para recuperação parcial da refletância.

A execução de metodologia de limpeza foi realizada em trabalho apresentado por Levinson et al. (2005), no qual os autores coletaram membranas de PVC de 15 locais diferentes dos EUA, cujos períodos de exposição foram de 5, 6 e 8 anos. A limpeza realizada com hipoclorito de sódio e abrasão recuperou de 94 a 100% da refletância, cujas medidas foram feitas com espectrofotômetro (ASTM E903) e calculadas pela ponderação das frações do espectro (250 a 2500 nm). Apesar de alcançar, em alguns casos, a refletância original, os autores salientaram que o sucesso deste procedimento depende do tipo de material a ser limpo, tipo de material particulado e espécie microbiológica encontrada, nível de aderência de ambos sobre a superfície e metodologia escolhida.

O percentual de recuperação da refletância (94 a 100%) foi semelhante ao encontrado pela presente pesquisa (92,03% a 97,7%) apesar da natureza distinta do material. Ressalta-se que a recuperação da refletância foi parcial, pois mesmo após a limpeza foram localizados pontos de coloração escura sobre a superfície, de natureza mineral e/ou orgânica, os quais são responsáveis pela redução da refletância.

De uma forma geral constatou-se a redução da refletância de todos os revestimentos em todos os sítios de exposição, progressiva com aumento do tempo de exposição e que foi parcialmente recuperada com procedimento de limpeza. No entanto, não foi possível ver com clareza diferenças no comportamento dos revestimentos sem e com TiO_2 , portanto concluiu-se que 12 meses de exposição não foram suficientes para realizar uma avaliação do desempenho da aplicação de TiO_2 aos revestimentos. Estima-se que nas próximas coletas previstas para 2016 e 2018 (3 e 5 anos de exposição) seja possível afirmar se existe ou não benefício na aplicação de TiO_2 aos revestimentos cimentícios para minimizar a redução da refletância ao longo do tempo.

7.3.3 Refletância pelo espectrofotômetro - UV-VIS

As medidas de refletância também foram determinadas por espectrofotometria em 3 pontos em cada corpo de prova (6 exemplares), cujo resultado compreende os comprimentos de onda de 250 a 2500nm. Por meio deste ensaio foi possível avaliar a influência da redução da refletância nas frações UV, visível e infravermelho do espectro solar. Na região UV verificou-se a presença do TiO_2 na superfície, a região visível quantifica a alteração da refletância constatada visualmente nos corpos de prova, enquanto o infravermelho está relacionado com a capacidade do material em refletir ou absorver calor.

A Figura 7.27 apresenta a refletância dos revestimentos brancos e amarelos de **Referência, Adição e Pós-tratamento** expostos por 0, 6 e 12 meses em Ubatuba.

Figura 7.27 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em Ubatuba em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos.

Os resultados demonstraram que os revestimentos brancos e amarelos apresentaram elevada refletância em todo o espectro solar, inclusive na região infravermelho. Contudo, observou-se uma redução expressiva da propriedade nesta região aos 6 meses de exposição

nos revestimentos referência (brancos e amarelos). Nos revestimentos com adição de TiO_2 branco e pós-tratamento amarelo foi constatada a redução da refletância nestes mesmos comprimentos de onda, porém com menor intensidade. Este comportamento pode estar relacionado ao excesso de umidade da superfície, especialmente na região dos comprimentos de onda de 1400, 2000 e 2300 nm como foi demonstrado por Aqeel; Jamil; Yusoff (2011). Nesta etapa do trabalho os corpos de prova foram mantidos à temperatura ambiente e protegidos de luz por uma semana. Por alguma razão os revestimentos brancos e amarelos de referência permaneceram com mais umidade do que os demais. Esta condição foi comprovada pelo ensaio UV-VIS em corpos de prova na condição de superfície seca, úmida e saturada (Figura 7.28).

Figura 7.28 – Resultados de refletância de superfície seca, úmida e saturada.

Importante salientar que este comportamento também foi detectado pelos ensaios de refletância com refletômetro portátil que fornece uma ponderação da refletância de todo o espectro solar, como a região infravermelho corresponde a 48,7% e a intensidade de redução da refletância foi expressiva nesta região do espectro, logo este comportamento ficou evidente nos dados obtidos. De uma maneira geral a refletância sofreu redução ao longo do tempo, tanto para os revestimentos brancos quanto amarelos, independente da presença de TiO_2 em suas formulações. Este resultado pode estar relacionado à frequência de chuvas e características específicas do sítio de Ubatuba que evitou o acúmulo de sujeira e crescimento microbiológico minimizando a redução da refletância.

A Figura 7.29 apresenta a refletância dos revestimentos brancos e amarelos de **Referência, Adição e Pós-tratamento** expostos por 0, 6 e 12 meses em Pirassununga.

Figura 7.29 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em Pirassununga em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos.

Os resultados apresentaram a progressão da redução da refletância com aumento do tempo de exposição para revestimentos brancos e amarelos, sem e com TiO_2 . As reduções de refletância de maior intensidade localizam-se na faixa visível do espectro (400 – 700 nm),

comprovando a influência do escurecimento das superfícies, constatado nas análises visuais, na absorção de energia.

Dos revestimentos avaliados a adição de TiO_2 mostrou uma tendência de melhor desempenho para minimização da redução da refletância ao final do período de envelhecimento, mesmo contendo 125 vezes menos anatásio ($0,35 \text{ cm}^2/100\text{cm}^2$) na superfície do que o pós-tratamento ($65,34 \text{ cm}^2/100 \text{ cm}^2$). Este resultado é semelhante ao reportado por Smits et al. (2014) no qual os resultados de degradação de matéria orgânica (negro de fumo) apresentaram melhor desempenhos nas superfícies com $50 \text{ }\mu\text{g}$ de TiO_2/cm^2 do que as formuladas com $250 \text{ }\mu\text{g}$ de TiO_2/cm^2 . Este comportamento pode estar explicado pela melhor distribuição de TiO_2 na superfície na opção da menor quantidade, pois a aplicação de maior quantidade em uma mesma área pode gerar sobreposição de partículas e desta forma nem todas as partículas de anatásio são fotoativadas pela radiação UV.

É importante enfatizar que esta comparação refere-se somente à quantidade de TiO_2 disponível na superfície para atividade fotocatalítica, pois tanto a matéria orgânica a ser degradada quanto o ambiente de exposição são distintos.

A Figura 7.30 apresenta a refletância dos revestimentos brancos e amarelos de **Referência**, **Adição** e **Pós-tratamento** expostos por 0, 6 e 12 meses em São Paulo, cujas medidas compreendem todo o espectro solar.

Figura 7.30 – Alteração da refletância dos revestimentos expostos em São Paulo em todo o espectro solar. (a), (b), (c) Revestimentos brancos; (d), (e), (f) Revestimentos amarelos.

Os resultados demonstraram a progressão na redução refletância com aumento do tempo de exposição em todas as faixas do espectro solar, aparentemente mais acentuada neste sítio em relação aos demais.

Verificou-se a presença do TiO_2 em todos os revestimentos brancos e amarelos com adição e pós-tratamento ao longo do tempo de exposição, pela absorção característica do anatásio na região UV do espectro (250 – 400nm). A absorção de energia nesta mesma região foi observada nos revestimentos de referência amarelos (sem anatásio), pois os mesmos foram confeccionados com pigmento amarelo que contém TiO_2 (rutilo) em sua formulação. A diferença entre eles está relacionada à capacidade de absorção de energia de cada forma cristalina, sendo o anatásio responsável pela maior absorção de energia e consequentemente menor refletância nesta região do espectro solar. Estes resultados demonstraram que as partículas de TiO_2 não foram totalmente bloqueadas pela deposição de material particulado e crescimento microbiológico ao longo do tempo e, portanto estão disponíveis para atividade fotocatalítica.

Adicionalmente verificou-se maior alteração do espectro na região visível para todos os revestimentos, assim como demonstrado por Levinson et al. (2005) em superfícies refletivas. Estes resultados estão associados à aparência dos revestimentos, os quais são perceptíveis pela visão humana.

Por fim a redução da refletância observada na região do infravermelho nos dá informações que são perceptíveis por meio de calor, ou seja, neste caso a redução da refletância nesta região do espectro corresponde à maior absorção de energia que será transmitida na forma de calor. Adicionalmente este ensaio nos dá a dimensão da importância da avaliação da região infravermelha para as propriedades frias, que somada ao comportamento na região visível representam 93,3% da energia solar recebida.

Além dos espectros, os dados da região UV dos revestimentos com TiO_2 foram analisados detalhadamente para verificar o comportamento destas partículas ao longo do tempo. As Figura 7.31, Figura 7.32 e Figura 7.33 apresentam em detalhe a refletância das superfícies na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição de TiO_2 expostos em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo.

Figura 7.31 – Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em Ubatuba. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.

Figura 7.32 - Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em Pirassununga. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.

Figura 7.33 - Detalhe da refletância na região UV dos revestimentos pós-tratamento e adição expostos em São Paulo. (a), (b) Brancos; (c), (d) Amarelos.

Os resultados demonstraram uma possível ação de lixiviação sobre os revestimentos com TiO_2 aplicado com pós-tratamento e com adição em todos os sítios de exposição ao longo do tempo. Dentre os tipos de revestimento o pós-tratamento branco apresentou o aumento da refletância com a progressão do tempo de exposição, tornando evidente a remoção parcial da camada superficial de TiO_2 . Já nos revestimentos com pós-tratamento amarelos observa-se que a possibilidade da lixiviação também ocorre, mas com um comportamento menos definido, o qual pode ser explicado pela presença de TiO_2 rutilo na composição do pigmento que se confunde com o anatásio aplicado superficialmente, já que ambos absorvem energia da região UV.

Nos revestimentos brancos e amarelos com adição de TiO_2 se observou o comportamento oposto, pois com o aumento do tempo de exposição houve uma progressão da absorção de energia, ou seja, reduziu a refletância na região UV em todos os sítios de envelhecimento. Considerando esta forma de aplicação de TiO_2 , a ação da lixiviação pode ser responsável pela exposição das partículas encapsuladas na argamassa para interação com a radiação recebida.

Importante salientar que mesmo com a provável ação da lixiviação, a técnica ainda identificou a presença de TiO_2 sobre as superfícies disponíveis para atividade fotocatalítica. No caso dos revestimentos com pós-tratamento a permanência de TiO_2 sobre a superfície ao longo do tempo é crítica, pois o mesmo pode ser totalmente removido pela incidência de chuvas.

A Figura 7.34 apresenta a evolução da refletância relativa²¹ na região UV do espectro solar para os revestimentos com TiO_2 , cujos valores são a razão entre a integral da curva de refletância na região UV (250 – 400 nm) nos períodos de 0, 6 e 12 meses de exposição natural pela integral do momento 0 minuto (refletância do corpo de prova antes do envelhecimento natural).

Figura 7.34 – Refletância relativa dos revestimentos com TiO_2 na região UV do espectro solar.

²¹ Refletância final – refletância inicial a cada coleta.

Os resultados permitem sugerir um processo de lixiviação especialmente nos revestimentos com pós-tratamento em todos os sítios de envelhecimento, pelo aumento da refletância na região UV após 12 meses de exposição. No sítio de Ubatuba este comportamento foi mais evidente em comparação à Pirassununga e São Paulo, onde o aumento da refletância ocorreu já aos 6 meses de exposição. Nos revestimentos com adição de TiO_2 se observou a redução de refletância ao longo do tempo pela provável exposição de partículas à radiação UV. Esta análise demonstra que a forma de aplicação do anatásio constitui o fator crítico para determinar a durabilidade dos revestimentos autolimpantes.

7.3.4 Emissividade

A Figura 7.35 apresenta os resultados de emissividade dos revestimentos brancos e amarelos expostos por 6 e 12 meses nos sítios de Ubatuba, Pirassununga e São Paulo. Os ensaios foram realizados em ambiente de laboratório com temperatura ambiente de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Os dados de emissividade ao longo do tempo e após limpeza foram tratados estatisticamente com ANOVA fatorial, cujo comportamento é apresentado da Figura 7.36 à Figura 7.39.

A análise estatística permitiu demonstrar que a interação entre as variáveis: “Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio” influenciou significativamente nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos envelhecidos e limpos ($p < 0,001$). Já para os amarelos a interação entre as variáveis não foi significativa, com $p = 0,59$ para as superfícies envelhecidas e $p = 0,12$ após limpeza. No entanto, a análise do efeito das variáveis isoladamente permitiu demonstrar influência significativa nesta propriedade para todos os tipos de revestimentos testados. As diferenças observadas na análise estatística entre revestimentos brancos e amarelos podem ser explicadas pelo acabamento final da argamassa, pois a utilização do pigmento amarelo pode ter contribuído com o refinamento de poros, tornando as superfícies mais homogêneas em comparação com as brancas.

22

Figura 7.35 – Alteração da emissividade ao longo do tempo.

²² O desvio padrão dos dados obtidos não ultrapassaram 0,02, valor admitido pela norma de ensaio.

Figura 7.36 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.37 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

Figura 7.38 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.39 – Resultados da análise estatística da emissividade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

Apesar das diferenças apresentadas na análise estatística na prática o comportamento de emissividade entre revestimentos brancos e amarelos foram semelhantes entre si em todos os sítios de exposição. Este resultado está relacionado à natureza das superfícies que permaneceu a mesma ao longo do tempo. As pequenas variações dos resultados podem estar associadas à deposição de minerais e material orgânico. Adicionalmente o desempenho desta propriedade depende de outros fatores como: energia incidente, temperatura, espessura e rugosidade da superfície.

Neste trabalho as medidas de emissividade foram realizadas em laboratório com temperatura ambiente de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Nestas condições foi medida a emissividade nos corpos de prova após 6 meses de exposição natural, a partir dos quais se observou um aumento de 8,90% nos valores em comparação à condição inicial (sem exposição). Esta primeira coleta coincidiu com o período menos chuvoso e consequente acúmulo de material particulado e crescimento microbiológico, mesmo no sítio de Ubatuba onde se observou maior frequência de chuvas. Nas superfícies expostas por 12 meses (período de seca + período chuvoso) o aumento da emissividade foi de 5,02% em comparação à inicial. Esta redução da emissividade em relação aos resultados da primeira coleta (6 meses) pode estar relacionada à lixiviação causada pela chuva. De qualquer maneira os valores finais foram maiores do que os iniciais (antes da exposição) para todos os tipos de revestimentos independente do sítio de envelhecimento.

O aumento de emissividade aos 6 meses pode estar relacionado ao crescimento microbiológico sobre as superfícies, pois de acordo com Novo et al. (2014) materiais orgânicos, revestidos ou oxidados apresentam valores de emissividade de 0,95. Considerando este aspecto a natureza orgânica dos microrganismos somada as sujidades de natureza mineral podem ter contribuído com o aumento dos valores desta propriedade.

Os dados de emissividade das superfícies ao longo do tempo estão de acordo com os apresentados por Sleiman et al. (2014) e Ferrari et al. (2014), que obtiveram valores entre 0,8 a 0,95 após 3 anos de exposição natural (Arizona – EUA) de revestimentos frios (orgânicos e inorgânicos) e salientam que tal propriedade alcançou os requisitos desejados para superfícies frias após 3 anos de exposição natural.

A emissividade também foi avaliada após procedimento de limpeza dos revestimentos envelhecidos. Nesta condição foi observada a redução dos valores medidos em relação à emissividade das superfícies envelhecidas a período de coleta (6 e 12 meses). Este comportamento foi observado em todas as superfícies independente do sítio de envelhecimento, contudo os mesmos apresentaram valores numéricos acima dos iniciais. Estes resultados podem ser decorrentes da permanência de material microbiológico sobre a superfície, constatado por meio da análise visual realizada com microscopia óptica digital antes e após envelhecimento e limpeza.

De qualquer forma a emissividade permaneceu elevada ao longo do tempo, demonstrando o desempenho requerido para um revestimento frio. A emissividade elevada é responsável pela re-emissão da radiação do comprimento de onda infravermelho longo, que

em conjunto com a elevada refletância da superfície evitam a absorção de energia e sua transferência na forma de calor para o ambiente interno.

Verificou-se que a exposição natural com deposição de minerais e crescimento microbiológico não prejudicou a emissividade ao longo do tempo, pelo contrário melhorou o seu desempenho (comportamento oposto à refletância). Este benefício, mesmo que sutil, irá auxiliar na re-emissão do calor absorvido pela superfície para o ambiente contribuindo com as condições de conforto térmico no interior das edificações.

De acordo com estes resultados o desempenho da emissividade ao longo do tempo não constitui um fator crítico para manutenção dos requisitos de uma cobertura fria de natureza cimentícia. No entanto, os fatores que podem ter contribuído com este comportamento (partículas de minerais e crescimento microbiológico) gerando uma melhora de desempenho de emissividade foram os responsáveis pela redução da refletância ao longo do tempo e por este motivo a avaliação das duas propriedades deve ser feita em conjunto

7.3.5 Luminosidade

A Figura 7.40 apresenta os resultados de luminosidade dos corpos de prova brancos e amarelos expostos por 0, 6 e 12 meses nos sítios de Ubatuba, Pirassununga e São Paulo.

Este teste está relacionado região visível do espectro solar, perceptível pela visão humana e suas medidas quantificam o escurecimento da superfície, ou seja, informam numericamente a redução da luminosidade dos revestimentos.

Figura 7.40 - Alteração da luminosidade ao longo do tempo.

As Tabela 7.5 e Tabela 7.6 apresentam os percentuais de redução e recuperação, assim como as diferenças em termos numéricos da luminosidade dos revestimentos brancos e amarelos após exposição natural em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo.

Tabela 7.5 - Resultados de luminosidade após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos brancos.

Sítio	Revestimentos Brancos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Luminosidade Inicial	91,84	92,26	92,13
	Diferença Inicial – 6 meses	7,00	3,16	1,68
	Redução aos 6 meses	-8%	-3%	-2%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	99%	98%	99%
	Diferença Inicial – 12 meses	1,59	3,13	2,90
	Redução aos 12 meses	-2%	-3%	-3%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	99%	99%	99%
Pirassununga	Luminosidade Inicial	91,84	92,26	92,13
	Diferença Inicial – 6 meses	4,97	6,77	6,59
	Redução aos 6 meses	-5%	-7%	-7%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	89%	96%	98%
	Diferença Inicial – 12 meses	2,49	7,88	10,12
	Redução aos 12 meses	-3%	-9%	-11%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	97%	96%	97%
São Paulo	Luminosidade Inicial	91,84	92,26	92,13
	Diferença Inicial – 6 meses	7,74	7,55	8,21
	Redução aos 6 meses	-8%	-8%	-9%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	96%	96%	98%
	Diferença Inicial – 12 meses	9,80	11,61	9,79
	Redução aos 12 meses	-11%	-13%	-11%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	96%	93%	96%

Tabela 7.6 - Resultados de luminosidade após 6 e 12 meses de exposição natural e procedimento de limpeza nos revestimentos amarelos.

Sítio	Revestimentos Amarelos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Luminosidade Inicial	85,27	85,55	86,22
	Diferença Inicial – 6 meses	8,86	1,27	2,53
	Redução aos 6 meses	-10%	-1%	-3%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	99%	99%	97%
	Diferença Inicial – 12 meses	6,55	4,67	3,85
	Redução aos 12 meses	-8%	-5%	-4%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	98%	98%	97%
Pirassununga	Luminosidade Inicial	85,27	85,55	86,22
	Diferença Inicial – 6 meses	5,20	5,33	4,83
	Redução aos 6 meses	-6%	-6%	-6%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	97%	98%	97%
	Diferença Inicial – 12 meses	11,19	8,45	11,58
	Redução aos 12 meses	-13%	-10%	-13%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	97%	98%	97%
São Paulo	Luminosidade Inicial	85,27	85,55	86,22
	Diferença Inicial – 6 meses	5,72	6,69	6,08
	Redução aos 6 meses	-7%	-8%	-7%
	Luminosidade após limpeza aos 6 meses	96%	96%	96%
	Diferença Inicial – 12 meses	9,78	9,15	9,22
	Redução aos 12 meses	-11%	-11%	-11%
	Luminosidade após limpeza aos 12 meses	96%	96%	95%

Os resultados da luminosidade ao longo do tempo e após limpeza foram tratados estatisticamente com ANOVA fatorial, cujo comportamento é apresentado da Figura 7.41 à Figura 7.44.

Figura 7.41 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.42 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos brancos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

Figura 7.43 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo.

Figura 7.44 – Resultados da análise estatística da luminosidade dos revestimentos amarelos expostos nos três sítios de envelhecimento ao longo do tempo após limpeza.

Os resultados demonstraram que o comportamento da luminosidade é semelhante à refletância, pois se observou a alteração desta grandeza após exposição natural para todos os revestimentos em todos os sítios de envelhecimento, a qual foi parcialmente recuperada com o procedimento de limpeza.

De acordo com os dados apresentados se verificou que as variáveis independentes isoladamente ou na interação entre elas influenciaram significativamente nos resultados de luminosidade após os períodos de envelhecimento natural e limpeza com $p < 0,001$. A análise

estatística foi complementada com o teste de Duncan que demonstrou a diferença significativa entre os tipos de revestimentos, cujos valores de luminosidade estão apresentados na Tabela 7.7 em ordem decrescente de desempenho, conforme resultado do teste estatístico.

Tabela 7.7 - Luminosidade aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.

Sítio	Tipo de Revestimento	Luminosidade BR	Tipo de Revestimento	Luminosidade AM
UBA	Referência	90,25	Pós-tratamento	82,37
	Pós-tratamento	89,23	Adição	80,88
	Adição	89,13	Referência	78,72
PIRA	Adição	84,38	Adição	77,10
	Pós-tratamento	82,01	Referência	74,63
	Referência	81,42	Pós-tratamento	74,08
SP	Pós-tratamento	82,34	Adição	77,00
	Referência	82,04	Pós-tratamento	76,74
	Adição	80,65	Referência	75,49

Na coleta realizada aos 6 meses se observou uma redução brusca na luminosidade dos corpos de prova expostos em Ubatuba, assim como foram verificados nos ensaios de refletância com refletômetro e espectrofotômetro, que pode ser explicada pela excessiva umidade na superfície. No entanto, é importante ressaltar que esse comportamento foi evidente somente nos revestimentos de referência brancos e amarelos, cujas imagens de escâner não sugeriram tal aspecto. Esta hipótese foi comprovada pelo ensaio de UV-Vis que demonstrou a redução excessiva da refletância na região visível do espectro solar, compatível com as medidas realizadas com colorímetro.

Nos corpos de prova expostos em Pirassununga e São Paulo se verificaram resultados semelhantes de luminosidade, a qual sofreu uma redução levemente maior em São Paulo. Esta pequena diferença de comportamento entre os sítios podem estar associadas à frequência de chuvas, natureza do material mineral e crescimento microbiológico específicos de cada local. Pirassununga e São Paulo passaram por um período de seca nos primeiros 6 meses de exposição (1ª coleta), responsável pelo acúmulo de material particulado e crescimento microbiológico que promoveu o escurecimento das superfícies. Enquanto em Ubatuba ocorreu precipitação frequente. No segundo semestre (2ª coleta) foram registrados eventos de precipitação com volume intenso em todos os sítios, porém estes não foram capazes de remover o excesso de sujidades e manter a luminosidade dos revestimentos expostos em Pirassununga e São Paulo.

Na presente pesquisa se observou que os revestimentos brancos e amarelos expostos no sítio de Ubatuba após 6 e 12 meses sofreram 3% e 6% de redução da luminosidade

respectivamente. Neste caso não foi possível verificar diferenças entre os tipos de revestimentos, pois os resultados numéricos foram próximos entre si.

Nos revestimentos expostos em Pirassununga a adição de TiO_2 apresentou o melhor desempenho após 12 meses, já em São Paulo o revestimento branco com pós-tratamento e amarelo com adição apresentaram o melhor desempenho para minimizar a redução da luminosidade. Este comportamento pode estar relacionado à frequência de chuvas que está lixiviando a superfície dos revestimentos com adição de TiO_2 expondo partículas encapsuladas, ou seja, mantendo TiO_2 disponível para ação fotocatalítica ao longo do tempo.

A influência da frequência de chuvas também foi reportada por Diamanti et al. (2013) que expôs corpos de prova de argamassa com 2, 4 e 5% de TiO_2 brancas e coloridas por 7 meses em Milão, Itália. Os autores correlacionaram os dados de luminosidade com o registro diário de precipitação e intensidade de radiação e a partir destes verificaram que ao final do período de inverno, no qual há maior quantidade de fuligem no ambiente em razão da utilização de aquecedores, houve redução da luminosidade que foi parcialmente recuperada depois da ocorrência das chuvas. Estes salientaram que houve redução do desempenho da autolimpeza dos revestimentos formulados com TiO_2 e pigmentos, pois a presença de óxido de ferro inibiu a ação fotocatalítica do TiO_2 .

As pesquisas realizadas por Shirakawa et al. (2010a) evidenciaram a influência das características do sítio de envelhecimento na mudança das propriedades de superfície ao longo do tempo. Neste âmbito os autores apresentaram estudo sobre o efeito das características do sítio em tintas acrílicas formuladas com e sem biocida, expostas em: São Paulo (SP), Belém (PA) e Rio Grande (RS). Os resultados demonstraram que após quatro anos de exposição natural, houve degradação da cor original das tintas. Os resultados da medida de cor (ΔE medida pelo sistema CIE Lab) demonstraram que a menor degradação de cor foi observada para as tintas expostas em Rio Grande – RS ($\Delta E 7 \pm 2$), seguida pelos resultados obtidos em São Paulo - SP ($\Delta E 16 \pm 2,3$) e Belém - PA ($\Delta E 22 \pm 6,0$). Além das características do sítio, a face de exposição (superior e inferior) influenciou significativamente nos resultados da cor. Adicionalmente a pesquisa expôs a importância de testes de envelhecimento natural em diferentes regiões do Brasil.

Após a realização das medidas de luminosidade da condição de envelhecimento os corpos de prova foram limpos. Os resultados desta propriedade após o procedimento de limpeza demonstraram que o mesmo foi mais eficiente para os corpos de prova expostos em Ubatuba, pois estes não apresentaram elevada deposição de sujidades ao longo dos 12 meses de exposição, ou seja, sua superfície encontrava-se em bom estado de conservação. Já para os

corpos de prova expostos em Pirassununga e São Paulo obteve-se menor êxito na recuperação da luminosidade, pela quantidade e natureza do material particulado e crescimento microbiológico sobre as superfícies. Nestes casos a metodologia de limpeza não foi eficiente para eliminar toda a sujeira das superfícies e desta forma não foi possível recuperar a luminosidade original dos revestimentos.

A Tabela 7.8 apresenta em ordem decrescente de significância o desempenho de luminosidade após limpeza dos revestimentos brancos e amarelos aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.

Tabela 7.8 - Luminosidade após limpeza aos 12 meses de exposição de acordo com teste de Duncan.

Sítio	Tipo de Revestimento	Luminosidade BR	Tipo de Revestimento	Luminosidade AM
UBA	Referência	90,25	Adição	83,95
	Pós-tratamento	89,23	Pós-tratamento	83,92
	Adição	89,13	Referência	83,55
PIRA	Adição	84,39	Adição	82,46
	Pós-tratamento	82,01	Pós-tratamento	81,99
	Referência	81,42	Referência	81,52
SP	Pós-tratamento	84,35	Pós-tratamento	81,97
	Referência	82,04	Adição	81,95
	Adição	80,65	Referência	81,52

Dentre os revestimentos limpos o pós-tratamento apresentou o melhor desempenho para recuperação da propriedade nos revestimentos expostos em São Paulo, neste caso a camada de hidrofugante existente entre o substrato cimentício e cobertura de TiO_2 pode ter minimizado a aderência do material particulado sobre o revestimento e facilitado o procedimento de limpeza.

Nos corpos de prova expostos em Pirassununga os revestimentos com adição de TiO_2 apresentaram o melhor desempenho para recuperação parcial da propriedade. Neste sítio o referido revestimento minimizou a redução da luminosidade, ou seja, sua capacidade fotocatalítica diminuiu o nível de sujidades e desta forma gerou uma condição que facilitou sua limpeza. Já em Ubatuba os resultados foram próximos entre si e não permitiram avaliar a influência do TiO_2 na redução da luminosidade após limpeza.

De uma forma geral se observou pequenas diferenças entre os resultados demonstrando que os fatores mais importantes na alteração da luminosidade foram o sítio e o tempo de exposição, apesar da análise estatística permitir demonstrar que a interação entre as variáveis: tipo de revestimento, tempo e sítio influenciaram significativamente nos resultados com significância $p < 0,001$.

A execução do procedimento de limpeza se mostrou eficiente para recuperação parcial da propriedade, pois conseguiu restabelecer até aproximadamente 98% da condição original do revestimento. No sítio de São Paulo, visivelmente mais agressivo do que os demais se verificou que a camada de pós-tratamento auxiliou na remoção das sujidades, no entanto a execução da metodologia removeu completamente o TiO_2 da superfície como pode ser visualizado nas imagens de MEV do item 7.3.1.3. Desta forma a recuperação da luminosidade pela limpeza é responsável pela anulação da atividade fotocatalítica, tornando o revestimento ineficiente independente do sítio de exposição.

7.3.6 Degradação do hidrofugante

O pós-tratamento consiste na aplicação superficial de TiO_2 para promover a autolimpeza da superfície. Nesta forma de aplicação a camada de hidrofugante atuou como agente de ligação entre a suspensão de TiO_2 e o revestimento cimentício. Para que este sistema seja eficiente, necessita ser durável ao longo do tempo para garantir a fixação do TiO_2 sobre a superfície para ação fotocatalítica.

Com o intuito de verificar a ação do hidrofugante depois de 12 meses de exposição se realizou um estudo exploratório para avaliar esta propriedade nos corpos de prova com pós-tratamento expostos em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo em comparação ao corpo de prova na sua condição original. A Figura 7.45 apresenta a interação da gota depositada sobre as superfícies com auxílio do goniômetro Krüss – DSA 100. O líquido utilizado para o método foi água deionizada com volume de gota de $2\mu\text{L}$. Este ensaio foi realizado em ambiente protegido da luz para evitar a possível ativação do TiO_2 presente na superfície.

Foram testados 2 corpos de prova para cada tipo de revestimento e em cada um deles foram feitas 3 leituras em pontos aleatórios. O tempo de leitura variou de acordo com a velocidade de absorção da gota, não ultrapassando 1 minuto. As imagens das leituras foram obtidas através do software do próprio equipamento.

Figura 7.45 – Ângulo de contato aparente de superfícies brancas e amarelas com pós-tratamento.

Os resultados demonstram que para o revestimento com pós-tratamento na condição original existe ação da camada hidrofugante que dificulta o molhamento da superfície. Após 12 meses de envelhecimento se observou que não houve mais ação hidrofóbica nos revestimentos brancos expostos em todos os sítios, assim como ocorreu com o revestimento amarelo com pós-tratamento exposto em Ubatuba. Já nos revestimentos amarelos expostos em

Pirassununga e São Paulo foi constatada a atuação parcial do hidrofugante, pois se observou a redução da velocidade de absorção da gota.

O comportamento distinto entre brancos e amarelos pode ser decorrente das características de superfície dos revestimentos, pois sugere-se que a adição do pigmento amarelo pode ter contribuído com o refinamento dos poros destes revestimentos. A degradação completa da camada de hidrofugante também no revestimento amarelo exposto em Ubatuba pode estar relacionada com a frequência de chuvas no local. Para todos os revestimentos que apresentaram degradação total da camada hidrofugante a absorção da gota foi instantânea e impediu a medida do ângulo de contato.

Importante salientar que mesmo com a remoção da camada hidrofugante, se comprovou a presença de TiO_2 sobre as superfícies, de acordo com os ensaios de MEV e espectrofotometria por UV-VIS (itens 3.3.1.3 e 3.3.2.1). Desta forma ainda existem partículas de anatásio disponíveis para ação fotocatalítica, porém estima-se que as mesmas serão completamente removidas ao longo do tempo pela ação da lixiviação.

7.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A análise visual das imagens dos corpos de prova escaneados comprovou que a aparência dos revestimentos brancos e amarelos foi modificada pelo escurecimento de suas superfícies, o qual foi progressivo com o aumento do tempo de exposição em todos os sítios de envelhecimento. Este comportamento também foi comprovado pela microscopia óptica digital com aumento de 50x e 300x que permitiu localizar prováveis áreas com crescimento microbiológico. As referidas áreas foram analisadas com MEV com ampliação de 5000x.

Os indicadores de refletância e luminosidade demonstraram a influência das condições de exposição natural e tempo de exposição na alteração das propriedades. Aos 6 e 12 meses de envelhecimento se verificou que os corpos de prova expostos em Ubatuba, Pirassununga e São Paulo apresentaram comportamentos distintos, considerando Ubatuba o menos agressivo e São Paulo o mais agressivo para alteração das referidas propriedades.

A emissividade sofreu um acréscimo aproximado de 7,67% aos 6 meses e 4,63% aos 12 meses. Este resultado foi observado em todos os sítios de envelhecimento e sua provável causa é a deposição de material particulado e crescimento microbiológico sobre as superfícies que elevou a emissividade especialmente aos 6 meses. A camada de sujidades foi parcialmente removida ao final do período de exposição ocasionando a equiparando os valores de emissividade finais aos iniciais (antes da exposição). Contudo, estas alterações não comprometeram a ação da elevada re-emissão calor ao ambiente, na verdade o

envelhecimento ao longo do tempo proporcionou uma leve melhora no desempenho dos revestimentos.

A análise estatística permitiu demonstrar que os tipos de revestimento influenciaram significativamente nos resultados das propriedades estudadas, porém na prática os dados são próximos entre si e, portanto a influência da aplicação de TiO_2 aos mesmos não foi perceptível. O revestimento com adição apresentou uma tendência de melhor desempenho ao final de 12 meses nos sítio de Pirassununga. Já em São Paulo o pós-tratamento obteve melhores resultados. Contudo, todos os resultados são semelhantes aos revestimentos sem TiO_2 . Adicionalmente o período de exposição foi insuficiente para afirmar que a aplicação do TiO_2 trouxe benefícios para minimização da alteração das superfícies sob a ótica dos indicadores de refletância e luminosidade.

Comprovou-se por UV-VIS, ângulo de contato e MEV que houve lixiviação do pós-tratamento. No ensaio de UV-VIS se verificou o aumento da refletância destes revestimentos na região UV pela redução de TiO_2 na superfície. Pelo ângulo de contato verificou-se a absorção imediata da gota nos revestimentos brancos expostos em todos os sítios de envelhecimento, assim como observado para os amarelos expostos em Ubatuba. Já os amarelos de Pirassununga e São Paulo apresentaram uma ação parcial do hidrofugante que reduziu a velocidade de absorção da gota. Pelas imagens obtidas com MEV constatou-se a redução progressiva de aglomerados de TiO_2 sobre a superfície ao longo do tempo e especialmente após limpeza. Esta forma de aplicação de TiO_2 sobre o revestimento mostrou-se inadequada para exposição ao intemperismo e atividades de limpeza, pois foi removida mesmo neste curto período de avaliação.

Neste contexto o revestimento com adição mostrou-se eficiente para minimização da alteração das propriedades de refletância e luminosidade mesmo com 125 vezes menos TiO_2 na sua superfície. Considerando somente o aspecto da permanência das partículas de TiO_2 na superfície ao longo do tempo a adição das mesmas na matriz cimentícia demonstrou ser durável, pois a lixiviação expôs as partículas de anatásio antes encapsuladas na argamassa para atividade fotocatalítica proporcionando a ampliação da vida útil deste revestimento.

A partir destes resultados se observou que a frequência de chuvas em conjunto com as características do sítio como a poluição atmosférica e crescimento microbiológico são os principais fatores de alteração das propriedades de superfície (refletância e luminosidade). A frequência de chuvas é especialmente importante, pois evita o acúmulo de sujidades que possam bloquear a interação entre o TiO_2 e a radiação UV e impedir a ação da fotocatalise.

Ressalta-se que o tempo de exposição foi insuficiente para afirmar qual dos revestimentos obteve o melhor resultado. Estima-se que a ampliação do período de exposição possa demonstrar o benefício da aplicação do TiO_2 aos revestimentos, especialmente nos que o utilizam como adição à matriz cimentícia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÏSSA, A. H. et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO_2 . Case study of formaldehyde removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1-2, p. 1–8, 2011.

AQEEL, M.; JAMIL, M.; YUSOFF, I. Introduction to Remote Sensing of Biomass. In: ATAZADEH, I. (Ed.). . **Biomass and Remote Sensing of Biomass**. [s.l.] InTech, 2011.

BERDAHL, P. et al. Weathering of roofing materials – An overview. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 423–433, 2008.

BERDAHL, P.; AKBARI, H.; ROSE, L. S. Aging of reflective roofs: Soot deposition. **OpticsInfoBase**, p. 2355–2360, 2002.

BONAFIOUS, L. et al. **Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use**, 2009.

BRETZ, S.; AKBARI, H. Long-term performance of high-albedo roof coatings. **Energy and Buildings**, v. 25, p. 159–167, 1997.

CASSAR, L. et al. **White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties**. In: 11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CHEMISTRY OF CEMENT. Durban: 2003

COLLE, S.; PEREIRA, E. B. **Atlas de Irradiação Solar do Brasil**, 1998.

CRRC-1 STANDARD. **CRRC-1 STANDARD**, 2010. Disponível em: <<http://www.coolroofs.org/documents/CRRC-1Standard-finalANSI.pdf>>

DIAMANTI, M. V. et al. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO_2 . **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167–174, 2013.

EPA. **Home : ENERGY STAR**. Disponível em: <<http://www.energystar.gov/>>. Acesso em: 6 jul. 2011.

FERRARI, C. et al. Effect of aging processes on solar reflectivity of clay roof tiles. **Advances in Building Energy Research**, v. 8, n. 1, p. 28–40, 2014.

JOHN, V. M.; SATO, N. M. N. Durabilidade de componentes da construção. In: **Coletânea Habitare**. Rio de Janeiro: Miguel Aloysio Sattler e Fernando Oscar Ruttkay Pereira, 2006. v. 7p. 296.

LEVINSON, R. et al. Effects of soiling and cleaning on the reflectance and solar heat gain of a light-colored roofing membrane. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 7807–7824, 2005.

LUCAS, S. S.; FERREIRA, V. M.; DE AGUIAR, J. L. B. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 43, p. 112–120, 2013.

MARANHÃO, F. L. **MÉTODO PARA REDUÇÃO DE MANCHA NAS VEDAÇÕES EXTERNAS DE EDIFÍCIOS**. São Paulo: USP, 2009.

MAURY, A.; DE BELIE, N. Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen TiO₂: propiedades auto-limpiantes. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 298, p. 33–50, 2010.

NOVO, M. M. M. et al. Fundamentos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. **Cerâmica** 60, p. 22–33, 2014.

PEREIRA, E. B. **Atlas brasileiro de energia solar**. São José dos Campos: INPE, 2006.

ROODVOETS, D. L.; MILLER, W. A.; DESJARLAIS, A. O. **Long Term Reflective Performance of Roof Membranes**. EUA: Oak Ridge National Laboratory, [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/LongTermReflectivePerformanceofRoofMembranes_000.pdf>.

RUOT, B. et al. TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5878–5886, 2010.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Fungal and phototroph growth on fiber cement roofs and its influence on solar reflectance in a tropical climate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 2014.

SLEIMAN, M. et al. Soiling of building envelope surfaces and its effect on solar reflectance—Part I: Analysis of roofing product databases. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2011.

SLEIMAN, M. et al. Soiling of building envelope surfaces and its effect on solar reflectance – Part II: Development of an accelerated aging method for roofing materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 122, p. 271–281, 2014.

SMITS, M. et al. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

SMITS, M. et al. Effect of process parameters on the photocatalytic soot degradation on self-cleaning cementitious materials. **Catalysis Today**, v. 230, p. 250–255, jul. 2014.

TAKEBAYASHI, H. et al. Experimental examination of solar reflectance of high-reflectance paint in Japan with natural and accelerated aging. **Energy and Buildings**, jun. 2015.

TITLE 24. **Building Energy Efficiency Program - California Energy Commission.**
Disponível em: <<http://www.energy.ca.gov/title24/>>. Acesso em: 15 jul. 2013.

USGBC; LEED. **United States Green Building Council Leadership in Energy and Environmental Design**, [s.d.]. Disponível em:
<http://coolroofs.org/documents/USGBCLEEDupdate_2006_2_13JH.pdf>

8 CONCLUSÃO

O objetivo desta tese foi verificar a durabilidade de revestimentos frios autolimpantes por meio de indicadores relativos às propriedades de superfície. A pesquisa foi iniciada com a revisão bibliográfica que expõe a necessidade de trabalhos que abordem o tema do envelhecimento natural de revestimentos multifuncionais, em especial os frios autolimpantes.

A etapa experimental iniciou com a investigação de diferentes TiO_2 anatásio (Millenium, US NANO e P25 – Degussa) que são comercializados como nano partículas. Estes produtos apresentaram diferentes composições químicas, cujos elementos estão localizados na superfície das partículas, interagem com o meio líquido e tendem à dispersão em meio alcalino. Entretanto as mesmas permanecem em estado de aglomeração, que pode reduzir a capacidade de fotoativação pela sobreposição das partículas.

As informações fornecidas pela caracterização não foram suficientes para prever o desempenho das amostras, para tanto foram elaborados ensaios para avaliação do desempenho da fotocatalise em matriz cimentícia. Teores de 5 e 30% de TiO_2 em pó foram adicionados à pasta cimentícia. Por meio do ensaio de degradação do corante vermelho do congo se comprovou que os tipos de TiO_2 apresentam comportamentos distintos e que as pastas com teores de 30% apresentaram melhor desempenho. Os resultados demonstraram que o TiO_2 P25 apresentou a melhor eficiência fotocatalítica e por este motivo foi escolhido para confecção dos revestimentos frios autolimpantes.

Argamassas de revestimento brancas e amarelas foram produzidas com adição ($0,52 \text{ cm}^2$ de $\text{TiO}_2/ 100\text{cm}^2$) e pós-tratamento ($65,34 \text{ cm}^2$ de $\text{TiO}_2/ 100\text{cm}^2$) de TiO_2 . Esta formulação gerou uma diferença de 125 vezes na cobertura de TiO_2 por área do corpo de prova. Estatisticamente as formas de aplicação influenciaram significativamente nas propriedades de refletância (0,84 e 0,77), emissividade (0,86 e 0,85) e luminosidade (~92,00 e 85,50). Porém, na prática estas diferenças não são perceptíveis. Os dados demonstraram que os revestimentos apresentaram as características requeridas para um revestimento frio. Estes valores estão de acordo com os requisitos propostos pela norma de desempenho (NBR 15575) que prevê uma absortância inicial de $\alpha = 0,3$ para superfícies de cor clara.

A aplicação de TiO_2 não foi perceptível na análise visual, especialmente quando adicionadas à matriz cimentícia. Exceto nos revestimentos amarelos com pós-tratamento que

apresentaram aparência levemente esbranquiçada. Este fato contribui com a possibilidade de aplicação das partículas de anatásio sobre superfícies coloridas,, especialmente as de cores claras.

Após produção e caracterização, os revestimentos foram testados para avaliar sua capacidade de degradação do corante azul de metileno pela ação fotocatalítica. Os resultados deste ensaio demonstraram que os revestimentos brancos e amarelos com adição de TiO_2 na matriz cimentícia apresentaram o melhor desempenho de degradação, mesmo com 125 vezes menos TiO_2 presente na superfície e mais corante comparado aos demais (referência e pós-tratamento). Este teste foi um indicativo de comportamento dos revestimentos com TiO_2 antes da exposição natural dos corpos de prova.

O envelhecimento natural demonstrou que a aparência dos revestimentos foi alterada sensivelmente após 6 e 12 meses. A influência das características de cada sítio e tempo de exposição ficou evidente na análise de imagens. No entanto, não foi possível distinguir o comportamento dentre os revestimentos testados, exceto para os amarelos com pós-tratamento que mesmo com material particulado e crescimento microbiológico apresentaram aparência esbranquiçada. Embora na prática os agentes de degradação tenham promovido uma aparência semelhante entre revestimentos, a análise estatística permitiu demonstrar a influência significativa das variáveis “Tipo de revestimento, Tempo de exposição e Sítio” nos resultados obtidos para as propriedades de superfície avaliadas (refletância, emissividade e luminosidade).

Foi constatada a redução da refletância e luminosidade ao longo do tempo, enquanto que a emissividade sofreu um pequeno acréscimo melhorando seu desempenho. Este comportamento foi distinto para cada sítio, pois em Ubatuba houve uma degradação média de 3,60%, Pirassununga 13,20%, São Paulo 17,30% para revestimentos brancos, enquanto que para os amarelos foi de 7,83%, 15,50% e 19,46%, respectivamente. Sob a óptica de um “*cool roof*” os revestimentos atenderiam aos requisitos de refletância e emissividade na condição inicial e continuam atendendo após 1 ano de envelhecimento em todos os sítios, porém devem ser reavaliados após 3 anos para confirmar suas propriedades de acordo com os códigos norte-americanos. A norma de desempenho NBR 15575/2013 não indica qual o requisito mínimo de absorvância a ser atingido e não determina o período mínimo de exposição para avaliação das superfícies ao longo do tempo.

Dentre os revestimentos com TiO_2 observou-se uma tendência de melhor desempenho para minimização da redução da refletância e luminosidade no revestimento com adição de TiO_2 nos revestimentos expostos em Pirassununga e Pós-tratamento com TiO_2 em São Paulo.

Porém vale ressaltar que os valores são muito próximos ao de referência (sem TiO_2) e que o tempo de exposição deve ser ampliado para confirmar tal afirmação.

Nos revestimentos com pós-tratamento se constatou a possibilidade de lixiviação da camada hidrofugante com anatásio aplicada sobre a superfície. Este processo foi mais intenso nos revestimentos brancos e amarelos expostos em Ubatuba e brancos expostos em Pirassununga e São Paulo. Esta análise foi realizada com auxílio dos equipamentos UV-VIS e MEV, com os quais se identificou o aumento da refletância na região UV do espectro e a redução dos aglomerados de TiO_2 presentes na superfície, respectivamente.

De uma forma geral os dados demonstraram que as características dos sítios de exposição foram determinantes no desempenho das propriedades de superfície e especula-se que a frequência e não o volume total de chuvas pode ter sido o fator decisivo para alteração das propriedades de superfície.

Em relação aos métodos utilizados a espectrofotometria com UV-VIS forneceu os dados de melhor qualidade em comparação aos demais, pois avaliou a refletância considerando todo o espectro solar. Estes dados apresentaram as características do TiO_2 (região UV), aparência (região visível) e capacidade de absorção de calor respectivamente (região infravermelho). Ressalta-se que este método poderia ter sido complementado com ensaio de FTIR, o qual ampliaria a abrangência de comprimento de onda, possibilitando avaliar de forma mais completa a influência dos compostos orgânicos presentes no revestimento ao longo do tempo, em especial a camada hidrofugante. A Tabela 8.1 apresenta resumidamente a relação de ensaios utilizados e sua contribuição com o estudo.

Tabela 8.1 – Ensaios realizados e sua contribuição para análise de superfícies.

Ensaios	Contribuição
Escâner	Análise visual da aparência do corpo de prova exposto à mesma intensidade de luz.
Microscopia óptica digital	Análise da aparência e análise preliminar de estruturas orgânicas, cuja ampliação e mapeamento permitem avaliar uma área considerável do corpo de prova.
Microscopia eletrônica de varredura	Análise da morfologia das estruturas orgânicas e minerais. Foi essencial para mapeamento do TiO ₂ por EDS sobre as superfícies.
Refletômetro	Resultado expedito da refletância que pondera as frações do espectro solar. Equipamento permite mobilidade.
Espectroscopia UV-VIS	Estudo detalhado da refletância ou absorbância da superfície, que permite avaliar constituição e/ou formulação do material. Há pouca interferência do operador e ambiente do laboratório nos resultados obtidos ²³ .
Emissômetro	Dado expedito de re-emissão de energia da superfície ao ambiente. Equipamento não permite mobilidade em função da necessidade de controle de temperatura do equipamento e amostras.
Colorímetro	Dado expedito que fornece informação do espectro visível das superfícies. Quantifica as variações de luminosidade (preto – branco) e variação de cores a (vermelho – verde) e b (amarelo – azul).

8.1 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- ✓ Estudo da dispersão de TiO₂ em pó para aplicação na forma de adição ou pós-tratamento, especialmente se desejado aplicar sobre superfícies coloridas;
- ✓ Verificação da atividade fotocatalítica em matrizes cimentícias por meio da degradação de diferentes corantes;
- ✓ Avaliação da degradação de corantes pela fotocatalise considerando todas as regiões do espectro solar (UV, Visível e Infravermelha);
- ✓ Estudo de dosagens de TiO₂ adicionados às matrizes cimentícias, sua influência na reologia, propriedades mecânicas e desempenho fotocatalítico para determinação de teor ótimo de TiO₂ para propriedades autolimpantes;
- ✓ Avaliação da norma ASTM D7897 (2015) de envelhecimento acelerado, proposta de adequação da norma para revestimentos frios porosos e autolimpantes para condições climáticas brasileiras;

²³ Atentar para a condição de umidade da superfície.

- ✓ Influência da rugosidade e porosidade das superfícies na manutenção das propriedades de refletância e emissividade sem aplicação de TiO_2 ;
- ✓ Estudo aprofundado sobre a aplicação de TiO_2 como pós-tratamento e formas duráveis de fixação das partículas na superfície.

8.2 ARTIGOS PUBLICADOS

1. SHIRAKAWA, M. A.; WERLE, A. P.; GAYLARDE, C. C.; LOH, K.; JOHN, V. M. **Fungal and phototroph growth on fiber cement roofs and its influence on solar reflectance in a tropical climate.** International Biodeterioration & Biodegradation, v. 95, p. 332 - 337, 2014.
2. WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M. **Pintura à base de cal como alternativa de revestimento frio.** Ambiente Construído, v. 14, n. 3, p. 149 - 157, 2014.
3. GARCIA, G.; WERLE, A. P.; MARANHÃO, F.; LOH, K.; JOHN, V.M. **Accelerated aging test to study self-cleaning properties of photocatalytic post treatments.** In: XIII International Conference on Durability of Building Materials and Components, 2014, São Paulo, XIII DBMC, 2014.
4. WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M.; ANDO, R.; DE SOUZA, M. L. **Performance of self-cleaning cool cementitious surface.** In: Third International Conference on Countermeasures to Urban Heat Island, Veneza, 2014, 3^oICCUHI, 2014.
5. A. P. Werle, M. L. de Souza, K. Loh, R. Ando, V. M. John. **The Performance of a self-cleaning cool cementitious surface.** Energy and Buildings, v. xxx, p. xxx – xxx, 2015. (In Press).

REFERÊNCIAS

ASTM D7897. Standard Practice for Laboratory Soiling and Weathering of Roofing Materials to Simulate Effects of Natural Exposure on Solar Reflectance and Thermal Emittance. [s.l.] ASTM International, 2015.

APÊNDICE A

A.1 RESULTADOS DE ABSORBÂNCIA RELATIVA

A Figura A.1.1 apresenta os resultados de absorvância relativa dos corpos de prova com 0, 5 e 30% de TiO_2 após 300 minutos de exposição à radiação UV.

Figura A.1.1– Degradação relativa do corante considerando absorvância máxima do corante em 489 nm.

Para o cálculo das diferenças da redução da absorvância considerou-se apenas os dados obtidos no comprimento de onda de 489 nm, que corresponde à absorvância máxima do

corante neste ensaio. Os resultados obtidos apresentaram mesmo comportamento daqueles apresentados no item 4.3.2.2, calculados pela integral da curva de absorbância na fração visível do espectro (400 – 700nm) comprovando que a análise pode ser feita de maneira simplificada, considerando apenas as diferenças de absorbância no comprimento de onda correspondente ao pico máximo.

A.2 MEMÓRIA DE CÁLCULO DE ÁREA COBERTA POR TiO_2 NA SUPERFÍCIE

ÁREA SUPERFICIAL DO CORPO DE PROVA: $4,91\text{cm}^2$

VOLUME DO CORPO DE PROVA: $1,00\text{ cm}^3$ ($4,91 \times 0,2$)

DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS: $3,5\mu\text{m}$

PASTA COM ADIÇÃO DE 5% DE TiO_2

1º Determinação do percentual ocupado por TiO_2 na mistura (em volume):

Tabela A.2.1 – Percentual em volume dos insumos utilizados na pasta cimentícia com adição de 5% de TiO_2 .

Insumo	Massa(g)	Densidade(g/cm^3)	Volume (cm^3)	% em volume
Cimento	142,5	2,99	109,1379	98,28144
TiO_2	7,5	3,93	1,908397	1,718559
Água	0	0	0	0

2º Determinação do volume de TiO_2 no revestimento:

(% de volume de TiO_2 da mistura x volume de revestimento)/100

$(1,72 \times 1,00\text{ cm}^3)/100 = 0,0172\text{cm}^3$ TiO_2 por pastilha

3º Determinação de volume de $\text{TiO}_2/4,91\text{cm}^2$:

(Diâmetro da partícula - $3,50\text{E-}04\text{ cm}$ x área do revestimento $4,91\text{cm}^2$) = $0,001719\text{cm}^3$

- esta medida nos dá uma ideia do volume de partículas de TiO_2 que cabem em $4,91\text{cm}^2$ considerando o diâmetro das mesmas.

$(0,001719\text{cm}^3 \times \% \text{ do volume de } \text{TiO}_2 \text{ no revestimento } 0,0172)/\text{volume do corpo de prova } 1,00\text{cm}^3 = 2,96\text{E-}05\text{ cm}^3 \text{ em } 4,91\text{cm}^2$

Este resultado nos diz o volume ocupado por partículas de TiO_2 sobre a área superficial do revestimento ($4,91\text{cm}^2$) considerando o volume de partículas no revestimento de cada corpo de prova.

4º Determinação do número de partículas na área superficial do corpo de prova:

Volume de partículas em $4,91\text{cm}^2$ ($2,96\text{E-}05\text{cm}^3$) / volume de cada partícula ($2,24\text{E-}11\text{cm}^3$) = $1,32\text{E+}06\text{ cm}^3$ em $4,91\text{cm}^2$

5° Determinação da área ocupada pelas partículas sobre a área superficial do corpo de prova:

Número de partículas em $4,91\text{cm}^2$ - volume de partículas em $4,91\text{cm}^2(1,32\text{E}+06\text{ cm}^3)$
x área de cada partícula ($9,62\text{E}-08\text{ cm}^2$) = $0,13\text{ cm}^2$ de TiO_2 em $4,91\text{cm}^2$ de revestimento.

PASTA COM ADIÇÃO DE 30% DE TiO_2

1° Determinação do percentual ocupado por TiO_2 na mistura (em volume):

Tabela A.2.2 - Percentual em volume dos insumos utilizados na pasta cimentícia com adição de 30% de TiO_2 .

Insumo	Massa(g)	Densidade(g/cm ³)	Volume (cm ³)	% em volume
Cimento	105	2,9	96,2069	89,36404
TiO_2	45	3,93	11,45038	10,63596
Água	0	0	0	0

2° Determinação do volume de TiO_2 no revestimento:

(% de volume de TiO_2 da mistura x volume de revestimento)/100

$(10,64 \times 1,00\text{ cm}^3)/100 = \underline{0,11\text{cm}^3 \text{TiO}_2 \text{ por pastilha}}$

3° Determinação de volume de $\text{TiO}_2/4,91\text{cm}^2$:

(Diâmetro da partícula - $3,50\text{E}-04\text{ cm}$ x área do revestimento $4,91\text{cm}^2$) = $0,001719\text{cm}^3$

- esta medida nos dá uma ideia do volume de partículas de TiO_2 que cabem em $4,91\text{cm}^2$ considerando o diâmetro das mesmas.

$(0,001719\text{cm}^3 \times \% \text{ do volume de } \text{TiO}_2 \text{ no revestimento } 0,11)/\text{volume do corpo de prova } 1,00\text{cm}^3 = \underline{0,000183\text{cm}^3 \text{ em } 4,91\text{cm}^2}$

Este resultado nos diz o volume ocupado por partículas de TiO_2 sobre a área superficial do revestimento ($4,91\text{cm}^2$) considerando o volume de partículas no revestimento de cada corpo de prova.

4° Determinação do número de partículas na área superficial do corpo de prova:

Volume de partículas em $4,91\text{cm}^2$ ($0,000183\text{cm}^3$) / volume de cada partícula ($2,24\text{E}-11\text{cm}^3$) = $8,14\text{E}+06\text{ cm}^3$ em $4,91\text{cm}^2$

5° Determinação da área ocupada pelas partículas sobre a área superficial do corpo de prova:

Número de partículas em $4,91\text{cm}^2$ - volume de partículas em $4,91\text{cm}^2(8,14\text{E}+06\text{ cm}^3)$
x área de cada partícula ($9,62\text{E}-08\text{ cm}^2$) = $0,78\text{ cm}^2$ de TiO_2 em $4,91\text{cm}^2$ de revestimento.

APÊNDICE B

B.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA – CAPÍTULO 5

A comparação das médias de refletância, emissividade e luminosidade foi realizada com os cálculos de ANOVA e o teste F foi utilizado para comprovar se houve diferença significativa entre os tratamentos. A análise estatística foi complementada pelo teste de Duncan, o qual foi utilizado para comparação dos 3 grupos que compõem a variável “Tipo de Revestimento” (Referência, Adição e Pós-tratamento) entre si.

Os resultados detalhados do teste de Duncan permitem obter significância estatística entre as médias (OLIVEIRA, 2008), motivo pelo qual o mesmo foi escolhido para o presente trabalho. Os cálculos da ANOVA e teste de Duncan foram realizados com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®.

B.1.1 Refletância

Tabela B.1.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00047	0,00024	6	3,10	0,00509
Erro	87	0,00367	0,00004			
Total	89	0,00415				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos brancos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,831200	****	
Adição	0,831200	****	
Pós-tratamento	0,836067		****

De acordo com a análise o grupo Pós-tratamento é significativamente superior e diferente dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

Tabela B.1.3 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos amarelos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00197	0,00098	17,8	3,10	0,000000
Erro	87	0,00480	0,00006			
Total	89	0,00676				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância inicial dos revestimentos amarelos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Adição	0,756533	****	
Referência	0,759933	****	
Pós-tratamento	0,767700		****

A análise demonstrou que o grupo Pós-tratamento é significativamente superior e diferente dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

B.1.2 Emissividade

Tabela B.1.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de emissividade dos revestimentos brancos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00829	0,00415	11,2	3,18	0,000091
Erro	51	0,01883	0,00037			
Total	53	0,02713				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.6 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Emissividade inicial dos revestimentos brancos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,832613	****	
Adição	0,839903	****	
Pós-tratamento	0,861774		****

De acordo com a análise o grupo Pós-tratamento é significativamente superior e diferente dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

Tabela B.1.7 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de emissividade dos revestimentos amarelos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00028	0,00014	0,34	3,18	0,710610
Erro	51	0,02069	0,00041			
Total	53	0,02097				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Emissividade inicial dos revestimentos amarelos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1
Referência	0,843549	****
Adição	0,847194	****
Pós-tratamento	0,849016	****

O resultado do teste de Duncan demonstrou que na análise da propriedade de emissividade para os revestimentos amarelos todos os níveis influenciaram da mesma forma, ou seja, não apresentaram diferenças significativas entre eles.

B.1.3 Luminosidade

Tabela B.1.9 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	2,8	1,4	20	3,10	0,000000
Erro	87	6,3	0,1			
Total	89	9,2				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.10 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade inicial dos revestimentos brancos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	91,83900		****
Pós-tratamento	92,13240	****	
Adição	92,26400	****	

Os resultados demonstraram que o nível “Referência” apresentou diferença significativa e inferior aos demais, enquanto que os níveis Pós-tratamento e Adição foram considerados iguais, ou seja, não houve diferença significativa entre eles.

Tabela B.1.11 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	14,2	7,1	19	3,10	0,000000
Erro	87	32,1	0,4			
Total	89	46,3				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela B.1.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade inicial dos revestimentos amarelos).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	85,27033	****	
Adição	85,55167	****	
Pós-tratamento	86,21667		****

O teste de Duncan demonstrou que o nível Pós-tratamento foi significativamente diferente e superior aos demais níveis, os quais foram considerados iguais entre si (sem diferença significativa entre eles).

B.2 MEMÓRIA DE CÁLCULO DE ÁREA COBERTA POR TiO_2 NA SUPERFÍCIE

ÁREA SUPERFICIAL DO CORPO DE PROVA: 100cm^2

VOLUME DO CORPO DE PROVA: 40cm^3 ($10 \times 10 \times 0,4$)

DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS: $3,5\mu\text{m}$

PASTA COM ADIÇÃO DE 5% DE TiO_2

1º Determinação do percentual ocupado por TiO_2 na mistura (em volume):

Tabela B.2.1 – Percentual em volume dos insumos utilizados no revestimento cimentício com adição de 5% de TiO_2 .

Insumo	Massa(g)	Densidade(g/cm^3)	Volume (cm^3)	% em volume
Cimento	300	2,99	163,49	15,10
Cal	45	2,85	15,79	1,46
PC1	315	2,7	97,22	8,98
PC5	360	2,7	115,02	10,63
Dolomita	292,5	2,97	98,48	9,10
Areia	1657,5	2,83	585,69	54,10
TiO_2	15	3,93	3,82	0,35
Pigmento	0	2,65	0	0
Água	0	1,00	0	0
Aditivos	4,56	1,5	3,04	0,28

2º Determinação do volume de TiO_2 no revestimento:

(% de volume de TiO_2 da mistura x volume de revestimento)/100

(0,35% x 40 cm^3)/100 = $0,14\text{cm}^3$ TiO_2 por corpo de prova

3° Determinação de volume de $\text{TiO}_2/100\text{cm}^2$

$$(\text{Diâmetro da partícula} - 3,50\text{E-}04 \text{ cm} \times \text{área do revestimento } 100 \text{ cm}^2) = 3,5\text{E-}02 \text{ cm}^3$$

- esta medida nos dá uma ideia do volume de partículas de TiO_2 que cabem em 100cm^2 considerando o diâmetro das mesmas.

$$(3,5\text{E-}02 \text{ cm}^3 \times \text{volume de } \text{TiO}_2 \text{ no revestimento } 0,14) / \text{volume do revestimento } 40\text{cm}^3 \\ = \underline{0,000117 \text{ cm}^3/100\text{cm}^2}$$

Este resultado nos diz o volume ocupado por partículas de TiO_2 sobre a área superficial do revestimento (100cm^2) considerando o volume de partículas no revestimento de cada corpo de prova.

4° Determinação do número de partículas na área superficial do corpo de prova

$$\text{Volume de partículas em } 100\text{cm}^2 (0,000117\text{cm}^3) / \text{volume de cada partícula } (2,24\text{E-}11\text{cm}^3) = \underline{5,20\text{E+}06 \text{ em } 100\text{cm}^2}$$

5° Determinação da área ocupada pelas partículas sobre a área superficial do corpo de prova

$$\text{Número de partículas em } 100\text{cm}^2 - \text{volume de partículas em } 100\text{cm}^2 (5,20\text{E+}06) \times \\ \text{área de cada partícula } (9,62\text{E-}08 \text{ cm}^2) = \underline{0,50 \text{ cm}^2 \text{ de } \text{TiO}_2 \text{ em } 100\text{cm}^2 \text{ de revestimento.}}$$

APÊNDICE C

C.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA – CAPÍTULO 6

A refletância e a luminosidade foram medidas nas diferentes etapas do ensaio: condições originais dos corpos de prova, após aplicação do corante azul de metileno (1º e 2º teste) e após degradação do corante (1º e 2º teste).

A comparação das médias utilizou a ANOVA, o teste F foi utilizado para comprovar diferença significativa entre os tratamentos e o teste de Duncan complementou a análise pela comparação das médias dos 3 grupos que compõem a variável “Tipo de Revestimento” (Referência, Adição e Pós-tratamento). Os cálculos da ANOVA e teste de Duncan foram realizados com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®.

C.1.1 Refletância

A Figura C.1.1.1 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos na sua **condição original**.

Figura C.1.1.1– Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de **refletância iniciais**.
(a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.1.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos brancos na condição original**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00047	0,00024	6	3,10	0,005099
Erro	87	0,00367	0,00004			
Total	89	0,00415				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (**Refletância inicial dos revestimentos brancos**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,831200	****	
Adição	0,831200	****	
Pós-tratamento	0,836067		****

De acordo com a análise o grupo Pós-tratamento é significativamente superior e diferente dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

Tabela C.1.1.3 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos amarelos na condição original**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00197	0,00098	17,8	3,10	0,000000
Erro	87	0,00480	0,00006			
Total	89	0,00676				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (**Refletância inicial dos revestimentos amarelos**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Adição	0,756533	****	
Referência	0,759933	****	
Pós-tratamento	0,767700		****

A análise demonstrou que o grupo Pós-tratamento é significativamente superior e diferente dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

A Figura C.1.1.2 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos na após aplicação do corante azul de metileno – teste 1.

Figura C.1.1.2 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de **refletância após aplicação do corante azul de metileno (teste 1)**. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.1.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno (teste 1)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,01947	0,00974	4,39	3,10	0,015287
Erro	87	0,19303	0,00222			
Total	89	0,21250				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.6 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno -1**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Adição	0,571033		****
Referência	0,595733	****	
Pós-tratamento	0,606100	****	

De acordo com a análise o grupo Adição é significativamente diferente e inferior dos grupos Referência e Pós-tratamento, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

Tabela C.1.1.7 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos amarelos após a aplicação do corante azul de metileno (teste 1)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,18441	0,09221	73,02	3,10	0,00
Erro	87	0,10986	0,00126			
Total	89	0,29428				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno - 1**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Adição	0,484467		****
Referência	0,570367	****	
Pós-tratamento	0,588133	****	

De acordo com a análise o grupo Adição é significativamente diferente e inferior dos grupos Referência e Pós-tratamento, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

A Figura C.1.1.3 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos após degradação do corante azul de metileno – teste 1.

Figura C.1.1.3 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de **refletância após degradação do corante azul de metileno (teste 1)**. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.1.9 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno (teste 1)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,06464	0,03232	58,43	3,10	0,000000
Erro	87	0,04812	0,00055			
Total	89	0,11275				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.10 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno -1**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,736800	****	
Pós-tratamento	0,744400	****	
Adição	0,797067		****

De acordo com a análise o grupo Adição é significativamente diferente e superior dos grupos Referência e Pós-tratamento que são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

Tabela C.1.1.11 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno (teste 1)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,01743	0,00871	45,8	3,10	0,000000
Erro	87	0,01656	0,00019			
Total	89	0,03398				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno - 1**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,675633		****
Adição	0,704967	****	
Pós-tratamento	0,705333	****	

De acordo com a análise o grupo Referência é significativamente diferente e inferior dos grupos Adição e Pós-tratamento, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

A Figura C.1.1.4 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos após aplicação do corante azul de metileno – teste 2.

Figura C.1.1.4 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância **após aplicação do corante azul de metileno (teste 2)**. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.1.13 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos revestimentos brancos **após aplicação do corante azul de metileno (teste 2)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,04001	0,02001	31,03	3,10	0,000000
Erro	87	0,05609	0,00064			
Total	89	0,9611				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.14 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno - 2**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Pós-tratamento	0,633167	****		
Referência	0,664233		****	
Adição	0,684433			****

De acordo com a análise os grupos são considerados significativamente diferentes entre si.

Tabela C.1.1.15 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno (teste 2)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,00470	0,00235	10,3	3,10	0,000095
Erro	87	0,01979	0,00023			
Total	89	0,02448				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.16 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno - 2**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Pós-tratamento	0,613567		****
Referência	0,626700	****	
Adição	0,630400	****	

De acordo com a análise o grupo Pós-tratamento é significativamente diferente e inferior dos grupos Referência e Adição, os quais são considerados iguais, ou seja, não há diferença significativa entre eles.

A Figura C.1.1.5 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de refletância dos revestimentos brancos e amarelos após degradação do corante azul de metileno – teste 2.

Figura C.1.1.5 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de refletância **após degradação do corante azul de metileno (teste 2)**. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.1.17 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno (teste 2)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,08002	0,04001	81,9	3,10	0,00
Erro	87	0,04264	0,00049			
Total	89	0,12267				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.18 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno - 2**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	0,754467	****	
Pós-tratamento	0,758333	****	
Adição	0,819567		****

De acordo com a análise o grupo Adição é significativamente diferente e superior aos demais que são considerados significativamente iguais entre si.

Tabela C.1.1.19- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de refletância dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno (teste 2)**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,04749	0,02375	149,7	3,10	0,00
Erro	87	0,01380	0,00016			
Total	89	0,06129				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.1.20 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Refletância dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno - 2**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Referência	0,678233	****		
Pós-tratamento	0,704633		****	
Adição	0,734467			****

De acordo com a análise os grupos são considerados significativamente diferentes entre si.

C.1.2 Luminosidade

A Figura C.1.2.1 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos e amarelos na condição original dos mesmos.

Figura C.1.2.1- Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade na condição original dos revestimentos. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.2.1 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos brancos na sua condição original**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	2,7	1,4	13	3,10	0,000008
Erro	87	8,8	0,1			
Total	89	11,5				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.2 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos brancos na sua condição original**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Referência	91,83900	****		
Pós-tratamento	92,05367		****	
Adição	92,26400			****

De acordo com a análise os grupos são significativamente diferentes entre si. O grupo Adição é superior ao grupo Pós-tratamento que é superior ao grupo Referência.

Tabela C.1.2.3- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos amarelos na sua condição original**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	14,2	7,1	19	3,10	0,000000
Erro	87	32,1	0,4			
Total	89	46,3				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.4 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos amarelos na sua condição original**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Referência	85,27033	****	
Adição	85,55167	****	
Pós-tratamento	86,21667		****

De acordo com a análise os grupos são considerados significativamente diferentes entre si.

A Figura C.1.2.2 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos e amarelos após aplicação do corante azul de metileno.

Figura C.1.2.2 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade após aplicação do corante azul de metileno. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.2.5 - Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	1461,6	730,8	41,93	3,10	0,000000
Erro	87	1516,2	17,4			
Total	89	2977,9				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.6 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos brancos após aplicação do corante azul de metileno**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Pós-tratamento	60,68400	****		
Referência	67,31100		****	
Adição	70,33333			****

De acordo com a análise os grupos são significativamente diferentes entre si. O grupo Adição é superior ao grupo Referência que é superior ao grupo Pós-tratamento.

Tabela C.1.2.7- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	629,1	314,6	33,97	3,10	0,000000
Erro	87	805,6	9,3			
Total	89	1434,7				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.8 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos amarelos após aplicação do corante azul de metileno**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Pós-tratamento	59,07933	****		
Referência	62,95633		****	
Adição	65,51033			****

De acordo com a análise os grupos são considerados significativamente diferentes entre si. O grupo Adição é considerado significativamente superior ao grupo Referência que é considerado superior ao grupo Pós-tratamento.

A Figura C.1.2.3 apresenta o resultado da análise estatística do efeito isolado da variável “Tipo de revestimento” nos resultados de luminosidade dos revestimentos brancos e amarelos após aplicação do corante azul de metileno.

Figura C.1.2.3 - Influência da variável “Tipo de Revestimento” nos resultados de luminosidade após degradação do corante azul de metileno. (a) Revestimento branco; (b) Revestimento amarelo.

Tabela C.1.2.9- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	1532,6	766,3	84,87	3,10	0,00
Erro	87	785,6	9,0			
Total	89	2318,2				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.10 – Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos brancos após degradação do corante azul de metileno**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2
Pós-tratamento	79,67233	****	
Referência	79,73500	****	
Adição	88,45733		****

De acordo com a análise os grupos Pós-tratamento e Referência são considerados significativamente iguais entre si. O grupo Adição é considerado significativamente diferente e superior aos demais grupos.

Tabela C.1.2.11- Análise de variância do efeito do tipo de revestimento nos resultados de luminosidade dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	1575,0	787,5	153,6	3,10	0,00
Erro	87	446,0	5,1			
Total	89	2021,1				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela C.1.2.12 - Teste de Duncan para os níveis da variável “Tipo de Revestimento” (Luminosidade dos **revestimentos amarelos após degradação do corante azul de metileno**).

Níveis	Média da refletância Inicial	1	2	3
Referência	71,27900	****		
Pós-tratamento	75,49233		****	
Adição	81,47500			****

De acordo com a análise os grupos são considerados significativamente diferentes entre si. O grupo Adição é considerado significativamente superior ao grupo Pós-tratamento que é considerado superior ao grupo Referência.

APÊNDICE D

D.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA – CAPÍTULO 7

A refletância, emissividade e luminosidade das superfícies foram medidas na condição original, após 6 e 12 meses de exposição natural e limpeza. A comparação das médias utilizou a análise de variância – ANOVA fatorial para analisar a significância das variáveis: “Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio” isoladamente e na interação entre elas nas propriedades avaliadas. A descrição dos grupos que compõem cada variável é apresentada na Tabela D.1.1.. Adicionalmente foi realizado o teste F para comprovar diferença significativa entre os tratamentos (Referência, Adição e Pós-tratamento), cujos cálculos foram realizados com auxílio do programa Statistica 9.0 da Statsoft®. As tabelas 4.2 a 4.33 apresentam a transcrição dos dados obtidos com o software, desvio padrão e variações dos resultados de refletância, emissividade e luminosidade.

Tabela D.1.1. - Descrição dos grupos que compõem as variáveis independentes.

Variável independente	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Tipo de revestimento	Referência	Adição	Pós-tratamento
Tempo de envelhecimento	0 meses	6 meses	12 meses
Sítio de exposição	Ubatuba	Pirassununga	São Paulo

D.1.1 Refletância

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,0304	0,0152	82	3,01	0,000000
Tempo	2	0,2073	0,1036	558	3,01	0,000000
Sítio	2	0,1163	0,0581	313	3,01	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo	4	0,0087	0,0022	12	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Sítio	4	0,0058	0,0014	8	2,38	0,000000
Tempo*Sítio	4	0,0644	0,0161	87	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	0,0116	0,0014	8	1,95	0,000000
Erro	783	0,1453	0,0002			
Total	809	0,5897				

Tabela D.1.1.4 – Teste de Duncan para refletância dos revestimentos brancos após limpeza.

[illegible]

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,1226	0,0613	109,9	3,01	0,00
Tempo	2	1,9035	0,9517	1706,3	3,01	0,00
Sítio	2	0,2821	0,1410	252,9	3,01	0,00
Tipo de Revestimento*Tempo	4	0,1209	0,0302	54,2	2,38	0,00
Tipo de Revestimento*Sítio	4	0,1145	0,0286	51,3	2,38	0,00
Tempo*Sítio	4	0,2249	0,0562	100,8	2,38	0,00
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	0,2043	0,0255	45,8	1,95	0,00
Erro	783	0,4367	0,0006			
Total	809	3,4096				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.1.6 - Teste de Duncan para refletância dos revestimentos amarelos após envelhecimento natural.

[illegible]

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

[illegible]

Tabela D.1.1.9 – Valores de desvio padrão para resultados de refletância dos revestimentos brancos.

Sítio	Refletância Brancos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,007	0,005	0,006
	6 meses	0,016	0,017	0,008
	Limpeza 6 meses	0,009	0,006	0,009
	12 meses	0,022	0,021	0,013
	Limpeza 12 meses	0,004	0,012	0,007
Pirassununga	Inicial	0,007	0,005	0,006
	6 meses	0,027	0,011	0,009
	Limpeza 6 meses	0,005	0,014	0,013
	12 meses	0,046	0,019	0,043
	Limpeza 12 meses	0,010	0,016	0,015
São Paulo	Inicial	0,007	0,005	0,006
	6 meses	0,037	0,038	0,030
	Limpeza 6 meses	0,021	0,023	0,014
	12 meses	0,024	0,033	0,024
	Limpeza 12 meses	0,019	0,024	0,031

Tabela D.1.1.10 - Valores de desvio padrão para resultados de refletância dos revestimentos amarelos.

Sítio	Refletância Amarelos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,008	0,007	0,007
	6 meses	0,019	0,012	0,019
	Limpeza 6 meses	0,004	0,005	0,005
	12 meses	0,042	0,021	0,022
	Limpeza 12 meses	0,005	0,004	0,007
Pirassununga	Inicial	0,009	0,007	0,006
	6 meses	0,010	0,016	0,013
	Limpeza 6 meses	0,009	0,009	0,004
	12 meses	0,037	0,036	0,038
	Limpeza 12 meses	0,017	0,011	0,011
São Paulo	Inicial	0,009	0,007	0,006
	6 meses	0,030	0,026	0,042
	Limpeza 6 meses	0,008	0,007	0,018
	12 meses	0,026	0,033	0,033
	Limpeza 12 meses	0,008	0,011	0,009

[illegible]

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,0137	0,0069	12,9	3,02	0,000003
Tempo	2	0,1279	0,0640	120,4	3,02	0,000000
Sítio	2	0,0172	0,0086	16,2	3,02	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo	4	0,0149	0,0037	7,0	2,39	0,000018
Tipo de Revestimento*Sítio	4	0,0009	0,0002	0,4	2,39	0,783133
Tempo*Sítio	4	0,0311	0,0078	14,6	2,39	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	0,0089	0,0011	2,1	1,96	0,034220
Erro	459	0,2439	0,0005			
Total	485	0,4586				

Tabela D.1.2.4 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos brancos após limpeza.

[illegible]

Tabela D.1.2.5 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos **revestimentos amarelos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,0033	0,0017	7	3,02	0,000794
Tempo	2	0,3563	0,1781	772	3,02	0,000000
Sítio	2	0,0034	0,0017	7	3,02	0,000685
Tipo de Revestimento*Tempo	4	0,0022	0,0005	2	2,39	0,052024
Tipo de Revestimento*Sítio	4	0,0023	0,0006	3	2,39	0,039308
Tempo*Sítio	4	0,0203	0,0051	22	2,39	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	0,0015	0,0002	1	1,96	0,591511
Erro	459	0,1059	0,0002			
Total	485	0,4952				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.2.6 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos amarelos após envelhecimento natural.

Duncan test; variable Emissividade Envelhecimento Natural (Emissividade Env Nat / Homogenous Groups, alpha = ,05000 (Non-Exhaustive Search)
Error: Between MS = ,00023, df = 459,00

Tipo de Revestimento	Tempo	Sítio	Emissividade Envelhecimento Natural Mean	1	2	3	4	5	6	7
1	1	2	0,843549	****						
1	1	3	0,843549	****						
1	1	1	0,843549	****						
2	1	3	0,847194	****						
2	1	1	0,847194	****						
2	1	2	0,847194	****						
3	1	2	0,849016	****						
3	1	3	0,849016	****						
3	1	1	0,849016	****						
2	3	1	0,860907	****	****					
3	3	1	0,869553	****	****					
1	3	1	0,871174	****	****					
2	3	2	0,881981		****	****				
1	3	2	0,889907		****	****	****			
1	3	3	0,890267		****	****	****	****		
2	3	3	0,890447		****	****	****	****		
3	3	3	0,892248		****	****	****	****		
3	3	2	0,895671			****	****			
2	2	2	0,896139			****	****			
1	2	2	0,906248				****	****		
2	2	1	0,910260				****	****	****	
1	2	3	0,912100				****	****	****	
3	2	2	0,914406				****	****	****	
2	2	3	0,914583				****	****	****	
3	2	3	0,916179				****	****	****	
3	2	1	0,918546					****	****	****
1	2	1	0,927012						****	****

Tabela D.1.2.7 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de emissividade dos **revestimentos amarelos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.**

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	0,0023	0,0011	2,9	3,02	0,056375
Tempo	2	0,1108	0,0554	141,2	3,02	0,000000
Sítio	2	0,0035	0,0017	4,4	3,02	0,012194
Tipo de Revestimento*Tempo	4	0,0015	0,0004	0,9	2,39	0,438399
Tipo de Revestimento*Sítio	4	0,0051	0,0013	3,2	2,39	0,012637
Tempo*Sítio	4	0,0169	0,0042	10,8	2,39	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	0,0050	0,0006	1,6	1,96	0,122432
Erro	459	0,1800	0,0004			
Total	485	0,3251				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.2.8 - Teste de Duncan para emissividade dos revestimentos amarelos após limpeza.

Duncan test; variable Emissividade Envelhecimento Natural (Emissividade Env Nat AM)										
Homogenous Groups, alpha = ,05000 (Non-Exhaustive Search)										
Error: Between MS = ,00023, df = 459,00										
Tipo de Revestimento	Tempo	Sítio	Emissividade Envelhecimento Natural Mean	1	2	3	4	5	6	7
1	1	2	0,843549	****						
1	1	3	0,843549	****						
1	1	1	0,843549	****						
2	1	3	0,847194	****						
2	1	1	0,847194	****						
2	1	2	0,847194	****						
3	1	2	0,849016	****						
3	1	3	0,849016	****						
3	1	1	0,849016	****						
2	3	1	0,860907	****						
3	3	1	0,869553	****						
1	3	1	0,871174	****						
2	3	2	0,881981		****					
1	3	2	0,889907		****	****				
1	3	3	0,890267		****	****				
2	3	3	0,890447		****	****				
3	3	3	0,892248		****	****				
3	3	2	0,895671			****				
2	2	2	0,896139			****				
1	2	2	0,906248				****			
2	2	1	0,910260				****	****		
1	2	3	0,912100				****	****		
3	2	2	0,914406				****	****		
2	2	3	0,914583				****	****		
3	2	3	0,916179				****	****		
3	2	1	0,918546					****	****	
1	2	1	0,927012						****	

Tabela D.1.2.9 - Valores de desvio padrão para resultados de emissividade dos revestimentos brancos.

Sítio	Emissividade Brancos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,018	0,022	0,018
	6 meses	0,019	0,011	0,009
	Limpeza 6 meses	0,025	0,062	0,021
	12 meses	0,015	0,017	0,011
	Limpeza 12 meses	0,024	0,028	0,021
Pirassununga	Inicial	0,018	0,022	0,018
	6 meses	0,016	0,013	0,015
	Limpeza 6 meses	0,016	0,017	0,017
	12 meses	0,015	0,015	0,012
	Limpeza 12 meses	0,022	0,018	0,018
São Paulo	Inicial	0,018	0,022	0,018
	6 meses	0,014	0,012	0,015
	Limpeza 6 meses	0,020	0,020	0,015
	12 meses	0,018	0,016	0,020
	Limpeza 12 meses	0,023	0,019	0,018

Tabela D.1.2.10 - Valores de desvio padrão para resultados de emissividade dos revestimentos amarelos.

Sítio	Emissividade Amarelos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,023	0,020	0,017
	6 meses	0,013	0,009	0,011
	Limpeza 6 meses	0,027	0,019	0,028
	12 meses	0,011	0,012	0,011
	Limpeza 12 meses	0,009	0,013	0,019
Pirassununga	Inicial	0,023	0,020	0,017
	6 meses	0,012	0,007	0,010
	Limpeza 6 meses	0,022	0,019	0,011
	12 meses	0,015	0,013	0,015
	Limpeza 12 meses	0,013	0,022	0,021
São Paulo	Inicial	0,023	0,020	0,017
	6 meses	0,016	0,012	0,009
	Limpeza 6 meses	0,015	0,020	0,009
	12 meses	0,011	0,014	0,011
	Limpeza 12 meses	0,014	0,022	0,019

D.1.3 Luminosidade

Tabela D.1.3.1 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos **revestimentos brancos envelhecidos naturalmente por 6 e 12 meses**.

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	56	28	9	3,01	0,000171
Tempo	2	8426	4213	1310	3,01	0,000000
Sítio	2	2274	1137	353	3,01	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo	4	51	13	4	2,38	0,003306
Tipo de Revestimento*Sítio	4	109	27	8	2,38	0,000001
Tempo*Sítio	4	1726	431	134	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	574	72	22	1,95	0,000000
Erro	783	2519	3			
Total	809	15735				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.3.2 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após envelhecimento natural.

Duncan test; variable Luminosidade Envelhecimento Natural (Luminosidade Env Nat BR)											
Homogenous Groups, alpha = ,05000 (Non-Exhaustive Search)											
Error: Between MS = 3,2170, df = 783,00											
Tipo de Revestimento	Tempo	Sítio	Luminosidade Envelhecimento Natural Mean	1	2	3	4	5	6	7	8
2	3	3	80,65400	*****							
1	3	2	81,41967	*****	*****						
3	3	2	82,00833		*****						
1	3	3	82,04167		*****						
3	3	3	82,34500		*****						
3	2	3	83,92467			*****					
1	2	3	84,12800			*****					
2	3	2	84,38533			*****					
2	2	3	84,71000			*****	*****				
1	2	1	84,83567			*****	*****				
2	2	2	85,49867				*****				
3	2	2	85,54233				*****				
1	2	2	86,87133					*****			
2	2	1	89,10500						*****		
2	3	1	89,13400						*****		
3	3	1	89,23000						*****		
1	3	1	90,24900							*****	
3	2	1	90,45467							*****	
1	1	2	91,83900								*****
1	1	1	91,83900								*****
1	1	3	91,83900								*****
3	1	1	92,13240								*****
3	1	2	92,13240								*****
3	1	3	92,13240								*****
2	1	2	92,26400								*****
2	1	3	92,26400								*****
2	1	1	92,26400								*****

Tabela D.1.3.3 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos **revestimentos brancos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.**

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	69	35	62	3,01	0,000000
Tempo	2	1182	591	1062	3,01	0,000000
Sítio	2	534	267	480	3,01	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo	4	68	17	30	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Sítio	4	21	5	10	2,38	0,000000
Tempo*Sítio	4	326	81	147	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	49	6	11	1,95	0,000000
Erro	783	435	1			
Total	809	2685				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.3.4 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após limpeza.

Duncan test; variable Luminosidade Envelhecimento Natural (Luminosidade Env Nat BR) Homogenous Groups, alpha = ,05000 (Non-Exhaustive Search) Error: Between MS = 3,2170, df = 783,00											
Tipo de Revestimento	Tempo	Sítio	Luminosidade Envelhecimento Natural Mean	1	2	3	4	5	6	7	8
2	3	3	80,65400	***							
1	3	2	81,41967	***	***						
3	3	2	82,00833		***						
1	3	3	82,04167		***						
3	3	3	82,34500		***						
3	2	3	83,92467			***					
1	2	3	84,12800			***					
2	3	2	84,38533			***					
2	2	3	84,71000			***	***				
1	2	1	84,83567			***	***				
2	2	2	85,49867				***				
3	2	2	85,54233				***				
1	2	2	86,87133					***			
2	2	1	89,10500						***		
2	3	1	89,13400						***		
3	3	1	89,23000						***		
1	3	1	90,24900							***	
3	2	1	90,45467							***	
1	1	2	91,83900								***
1	1	1	91,83900								***
1	1	3	91,83900								***
3	1	1	92,13240								***
3	1	2	92,13240								***
3	1	3	92,13240								***
2	1	2	92,26400								***
2	1	3	92,26400								***
2	1	1	92,26400								***

Tabela D.1.3.7 - Análise de variância do efeito isolado e interação das variáveis: Tipo de Revestimento, Tempo e Sítio nos resultados de luminosidade dos **revestimentos amarelos após limpeza aos 6 e 12 meses de envelhecimento.**

Efeito	GL	SQ	MQ	F (Calc)	F (Tab)	p
Tipo de Revestimento	2	64	32	78	3,01	0,000000
Tempo	2	1415	708	1739	3,01	0,000000
Sítio	2	293	146	360	3,01	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo	4	16	4	10	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Sítio	4	13	3	8	2,38	0,000000
Tempo*Sítio	4	190	48	117	2,38	0,000000
Tipo de Revestimento*Tempo*Sítio	8	15	2	4	1,95	0,000000
Erro	783	319	0			
Total	809	2323				

Legenda: GL – graus de liberdade; SQ – soma dos quadrados; MQ – média dos quadrados; F – parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos.

Tabela D.1.3.8 - Teste de Duncan para luminosidade dos revestimentos brancos após limpeza.

Tabela D.1.3.9 - Valores de desvio padrão para resultados de luminosidade dos revestimentos brancos.

Sítio	Luminosidade Brancos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,322	0,304	0,147
	6 meses	2,194	0,726	0,453
	Limpeza 6 meses	0,491	0,345	0,438
	12 meses	1,566	1,356	1,001
	Limpeza 12 meses	0,233	0,798	0,349
Pirassununga	Inicial	0,322	0,304	0,147
	6 meses	0,861	1,140	0,888
	Limpeza 6 meses	0,466	1,002	0,626
	12 meses	4,438	1,968	3,835
	Limpeza 12 meses	1,201	1,087	0,675
São Paulo	Inicial	0,322	0,304	0,147
	6 meses	2,006	3,950	1,604
	Limpeza 6 meses	1,146	1,320	0,827
	12 meses	2,477	2,014	1,360
	Limpeza 12 meses	0,936	0,810	1,712

Tabela D.1.3.10 - Valores de desvio padrão para resultados de luminosidade dos revestimentos amarelos.

Sítio	Luminosidade Amarelos	Desvio Padrão		
		Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Inicial	0,833	0,457	0,453
	6 meses	1,261	0,585	1,149
	Limpeza 6 meses	0,180	0,398	0,322
	12 meses	4,626	1,976	1,023
	Limpeza 12 meses	0,341	0,558	0,613
Pirassununga	Inicial	0,833	0,457	0,453
	6 meses	2,015	0,611	0,817
	Limpeza 6 meses	0,686	0,537	0,228
	12 meses	3,602	3,884	4,143
	Limpeza 12 meses	0,945	0,789	1,281
São Paulo	Inicial	0,833	0,457	0,453
	6 meses	1,115	1,317	2,608
	Limpeza 6 meses	0,516	0,390	0,935
	12 meses	1,788	2,950	2,942
	Limpeza 12 meses	0,533	0,700	0,515

Tabela D.1.3.11 - Resultados percentuais e numéricos da alteração da emissividade dos revestimentos brancos após 6 e 12 meses de exposição natural e limpeza.

Sítio	Revestimentos Brancos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Emissividade Inicial	0,83	0,84	0,86
	Diferença Inicial – 6 meses	0,11	0,09	0,06
	Aumento aos 6 meses	+13%	+10%	+8%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+6%	+5%	+2%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,04	0,02	0,01
	Aumento aos 12 meses	+5%	+2%	+1%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	+5%	+3%	+1%
Pirassununga	Emissividade Inicial	0,83	0,84	0,86
	Diferença Inicial – 6 meses	0,07	0,07	0,06
	Aumento aos 6 meses	+9%	+8%	+6%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+5%	+4%	+3%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,07	0,05	0,03
	Aumento aos 12 meses	+8%	+5%	+4%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	+2%	0%	-3%
São Paulo	Emissividade Inicial	0,83	0,84	0,86
	Diferença Inicial – 6 meses	0,09	0,07	0,06
	Aumento aos 6 meses	+10%	+9%	+7%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+7%	+4%	+3%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,07	0,06	0,04
	Aumento aos 12 meses	+8%	+7%	+4%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	-1%	-1%	-3%

Tabela D.1.3.12 - Resultados percentuais e numéricos da alteração da emissividade dos revestimentos amarelos após 6 e 12 meses de exposição natural e limpeza.

Sítio	Revestimentos Amarelos	Referência	Adição	Pós-tratamento
Ubatuba	Emissividade Inicial	0,84	0,85	0,85
	Diferença Inicial – 6 meses	0,08	0,06	0,07
	Aumento aos 6 meses	+10%	+7%	+8%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+4%	+2%	+3%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,03	0,01	0,02
	Aumento aos 12 meses	+3%	+2%	+2%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	+1%	+1%	+2%
Pirassununga	Emissividade Inicial	0,84	0,85	0,85
	Diferença Inicial – 6 meses	0,06	0,05	0,07
	Aumento aos 6 meses	+7%	+6%	+8%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+6%	+3%	+4%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,05	0,03	0,05
	Aumento aos 12 meses	+6%	+4%	+6%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	0%	-3%	-1%
São Paulo	Emissividade Inicial	0,84	0,85	0,85
	Diferença Inicial – 6 meses	0,07	0,07	0,07
	Aumento aos 6 meses	+8%	+8%	+8%
	Emissividade após limpeza aos 6 meses	+3%	+4%	+4%
	Diferença Inicial – 12 meses	0,05	0,04	0,04
	Aumento aos 12 meses	+6%	+5%	+5%
	Emissividade após limpeza aos 12 meses	-1%	-1%	-2%