



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Síntese e caracterização de filmes autolimpantes aplicados sobre rochas
carbonáticas**

TATYANA CHRISTINA FACCIN BORAZANIAN

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2022**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Síntese e caracterização de filmes autolimpantes aplicados
sobre rochas carbonáticas**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

TATYANA CHRISTINA FACCIN BORAZANIAN

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Marina Fuser Pillis

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

BORAZANIAN, T. C. F. . ***Síntese e caracterização de filmes autolimpantes aplicados sobre rochas carbonáticas***. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Borazanian, Tatyana Christina Faccin
Síntese e caracterização de filmes autolimpantes aplicados sobre rochas carbonáticas / Tatyana Christina Faccin Borazanian; orientadora Marina Fuser Pillis. -- São Paulo, 2022.
89 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. TiO₂. 2. autolimpeza. 3. rocha carbonática. 4. construção civil. 5. fotocatalise. I. Pillis, Marina Fuser, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Tatyana Christina Faccin Borazanian

Título: **Síntese e caracterização de filmes autolimpantes aplicados sobre rochas carbonáticas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 06/07/2022.

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Antonio Carlos Silva Costa

Instituição: Escola Politécnica – USP Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Eurico Felix Pieretti

Instituição: Universidade Federal do ABC Julgamento: Aprovada

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis, pela orientação, paciência e generosa acolhida. Por incentivar a investigação, me guiar e apoiar durante estes quatro anos. Agradeço principalmente por ter me aceito como orientanda e ter dividido generosamente seus conhecimentos comigo

Agradeço a todos os professores pelos conhecimentos compartilhados durante suas aulas. Aos funcionários e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) da USP como um todo pela oportunidade proporcionada, estimulando o meu desenvolvimento intelectual, profissional e humano.

A todos os colaboradores do CCTM-IPEN. A Prof.^a Dr.^a Denise Freitas Siqueira Petri, e sua aluna Karina Pandelo, do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na realização das medidas de ângulo de contato. Agradeço principalmente, pois mesmo em tempos de pandemia se desdobraram para que este e outros trabalhos de cunho prático pudessem acontecer.

Agradeço ao amigo Olandir Vercino Correa, por todo apoio, ensinamentos e principalmente amizade durante este período de estudo e aprendizado. A colega Me. Margarida Szurkalo por generosamente ter me apresentado à instituição e orientadora e incentivado na busca de conhecimento. Ao colega e professor Me. Rodrigo Bento Teixeira pela permanente presença e generosidade em compartilhar seu conhecimento. Agradeço também aos colegas de laboratório Leandro Silva Oliveira, Thiago Fernando dos Santos, Samuel Pereira Cotinho pelo companheirismo, amizade e pelos momentos de troca e aprendizado acadêmico.

Ao meus pais Hagop e Silvia, meu marido Valdinei e meus filhos Jorge e José, pelos incentivos, apoio e paciência permanentes. Estendo estes agradecimentos a todos os FACCIN BORAZANIAN e GARCIA.

RESUMO

BORAZANIAN, Tatyana. C. F. **Síntese e** caracterização de filmes autolimpantes aplicados sobre rochas carbonáticas. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Nesta pesquisa, a superfície de rocha carbonática mármore branco nacional, que é um material usado como revestimento externo na construção civil foi recoberta com filmes fotocatalíticos autolimpantes à base de titânio. Os filmes foram obtidos pela aplicação de um sol à base de titânio utilizando-se um aerógrafo. As amostras foram tratadas termicamente a 400 e 450 °C ou irradiadas por luz UVC por até 5 h. Nos testes de autolimpeza, as amostras foram previamente manchadas com o corante azul de metileno e submetidas à radiação UVA por até 60 h. Os testes de aquecimento das amostras antes da deposição do filme indicaram leve alteração do padrão colorimétrico do mármore. Entretanto, todas as amostras apresentaram $\Delta E < 5$, considerado um padrão aceitável para manutenção e restauração de superfícies históricas. A presença dos filmes sobre a superfície das rochas não alterou significativamente o padrão colorimétricos desses substratos, os quais se mantiveram dentro dos valores aceitáveis. Todas as amostras, inclusive sem filme, apresentaram caráter hidrofílico. As amostras tratadas em mufla apresentaram acentuada hidrofilicidade e, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais acentuado o caráter hidrofílico. As amostras tratadas em luz UVC, apesar de se mostrarem hidrofílicas, apresentaram ângulos de contato bem maiores, da ordem de 79°. Nos testes de autolimpeza após manchamento com corante azul de metileno e exposição à luz UVA observou-se que os filmes tratados em mufla mancharam pouco, o que pode ser atribuído à maior hidrofilicidade dessas superfícies, e a variação colorimétrica ao final do ensaio era pouco perceptível. Os filmes expostos à radiação UVC, entretanto, apresentaram manchas muito visíveis ao final do tratamento, embora a descoloração ocorra de forma contínua ao longo do tempo. Tanto para as amostras tratadas termicamente em mufla, quanto para as amostras irradiadas em luz UVC não foram observadas diferenças significativas de variação colorimétrica entre filmes bicamada e tricamada, o que indica que o aumento da espessura é desnecessário para atingir resultados equivalentes.

Palavras chave: TiO₂, autolimpeza, rocha carbonática, construção civil, fotocatalise.

ABSTRACT

BORAZANIAN, Tatyana. C. F. **Synthesis and characterization of self-cleaning films applied on carbonate rocks**. 2022. 89 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

In this research the surface of carbonatic rocks, which is a material used as external coating in civil construction, was coated with self-cleaning titanium-based photocatalytic films. The films were obtained by applying a titanium-based sol using an airbrush. The samples were heat treated at 400 and 450 °C or irradiated by UVC light for up to 5 h. In the self-cleaning tests, the samples were previously stained with methylene blue dye and subjected to UVA radiation for up to 60 h. The heating tests of the samples made before the film deposition indicated a slight change in the colorimetric pattern of the rock. However, all samples presented $\Delta E < 5$, considered an acceptable standard for the maintenance and restoration of historic surfaces. The presence of films on the rock surface did not significantly alter the colorimetric pattern of these substrates, which remained within acceptable values. All samples, even without film, showed hydrophilic character. The samples treated in the muffle showed marked hydrophilicity and, the higher the heat treatment temperature, the more pronounced the hydrophilic character. The samples treated under UVC light, despite being hydrophilic, showed much higher contact angles, in the order of 79°. In the self-cleaning tests after staining with methylene blue dye and exposure to UVA light, it was observed that the films treated in muffle stained little, which can be attributed to the greater hydrophilicity of these surfaces, and the colorimetric variation at the end of the test was not relevant. Films exposed to UVC radiation, however, showed very visible stains at the end of the treatment, although discoloration occurs continuously over time. No significant differences in colorimetric values between bilayer and trilayer films were observed for samples heat-treated in muffles or for samples irradiated with UVC light, which indicates that increasing thickness is unnecessary to achieve equivalent results.

Key words: TiO₂, self-cleaning films, photocatalysis, carbonatic rock

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 ._____	17
Figura 2	Diagrama esquemático do espectro eletromagnético da luz solar destacando a faixa do espectro de luz visível. _____	19
Figura 3	Imagem ilustrativa de autolimpeza em superfícies revestidas de filme fotocatalítico. _____	20
Figura 4	Esquema do processo de gelatinização para (a) sistemas coloidais; (b) sistemas poliméricos. _____	22
Figura 5	Ilustração esquemática progressão da cristalização do TiO_2 amorfo sob irradiação, formando uma estrutura <i>core-shell</i> na fase rutilo. _____	24
Figura 6	Ilustração esquemática do aerógrafo de dupla função com reservatória lateral superior. _____	25
Figura 7	Tipos de proteção hidrorrepelente das superfícies de materiais porosos: a) recobrimento das paredes dos poros; b) bloqueio de poros; c) formação de película superficial selante._____	26
Figura 8	Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos._____	27
Figura 9	Esfera cromática utilizada para descrever as diferenças em cromaticidade, luminosidade, saturação cromática e tonalidade dos espaços $\text{CIEL}^*a^*b^*$ e $\text{CIEL}^*C^*h^*$._____	30
Figura 10	Gráfico para descrever, através de adjetivos, as diferenças em saturação cromática e luminosidade do espaço $\text{CIEL}^*C^*h^*$._____	31
Figura 11	Ilustração do suporte com trilho para fixação de aerógrafo. _____	36
Figura 12	Representação ilustrativa do reator de luz UVC._____	37

Figura 13	Amostras da rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300', para ensaio de absorção de água por capilaridade antes de pintar as laterais. _____	38
Figura 14	Amostras da rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300', para ensaio de absorção de água por capilaridade, após pintar as laterais. _____	39
Figura 15	Ensaio de absorção de água por capilaridade das amostras da rocha mármore branco nacional, sem filme e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300'. _____	39
Figura 16	Balança semi analítica usada em teste de absorção de água por capilaridade. _____	40
Figura 17	Representação esquemática do reator fotocatalítico. _____	42
Figura 18	Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UV Sankyo Denki – BLB. _____	43
Figura 19	Análise de alteração de padrão de cores da superfície de amostras de rocha mármore branco nacional como recebido, após aquecimento em mufla por 30'. (a) 400 °C antes do aquecimento; (b) 400 °C após aquecimento; (c) 450 °C antes do aquecimento; (d) 450 °C após aquecimento. _____	46
Figura 20	Amostra de rocha mármore branco nacional como recebido. _____	48
Figura 21	Alteração do padrão de cores da superfície das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30'. (a) bicamada 400 °C; (b) tricamada 400°C; (c) bicamada 450 °C; (d) tricamada 450 °C. _____	49
Figura 22	Alteração do padrão de cores da superfície das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC. (a) bicamada 60'; (b) tricamada 60'; (c) bicamada 300'; (d) tricamada 300'. _____	50
Figura 23	Imagem obtida por MEV da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido. _____	51

Figura 24	Imagens obtidas por MEV das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30'. (a) bicamada 400 °C; (b) tricamada 400 °C; (c) bicamada 450 °C; (d) tricamada 450 °C. _____	52
Figura 25	Imagens obtidas por MEV das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC. (a) bicamada 60'; (b) tricamada 60'; (c) bicamada 300'; (d) tricamada 300'. _____	53
Figura 26	Imagem de MEV e espectro de EDS da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido. (a) imagem; (b) espectro de EDS. _____	54
Figura 27	Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla 400 °C por 30'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada espectro de EDS; (c) tricamada imagem; (d) tricamada espectro de EDS. _____	55
Figura 28	Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla 450 °C por 30'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada espectro de EDS; (c) tricamada imagem; (d) tricamada espectro de EDS. _____	56
Figura 29	Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 60'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada espectro de EDS; (c) tricamada imagem; (d) tricamada espectro de EDS. _____	57
Figura 30	Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 300'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada espectro de EDS; (c) tricamada imagem; (d) tricamada espectro de EDS. _____	58
Figura 31	Imagem e valor de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido. (a) imagem; (b) gráfico. _____	59
Figura 32	Imagens e valores de rugosidades em μm obtidas por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla 400 °C por 30'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada gráfico; (c) tricamada imagem; (d) tricamada gráfico. _____	60

- Figura 33 Imagens e valores de rugosidades em μm obtidas por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada gráfico; (c) tricamada imagem; (d) tricamada gráfico. _____ 61
- Figura 34 Imagens e valores de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 60'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada gráfico; (c) tricamada imagem; (d) tricamada gráfico. _____ 62
- Figura 35 Imagens e valores de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 300'. (a) bicamada imagem; (b) bicamada gráfico; (c) tricamada imagem; (d) tricamada gráfico. _____ 63
- Figura 36 Gráfico de $Q_i \text{ (g/cm}^2) / \sqrt{t} \text{ (s)}$ para absorção rápida, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes, aquecidas em mufla a 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30'. ___ 65
- Figura 37 Gráfico de $Q_i \text{ (g/cm}^2) / \sqrt{t} \text{ (s)}$ para absorção rápida, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes, submetidas à luz UVC por 60' e 300'. _____ 65
- Figura 38 Gráfico de $Q_i \text{ (g/cm}^2) / \sqrt{t} \text{ (s)}$ para absorção lenta, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes, aquecidas em mufla a 400 e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300'. _____ 66
- Figura 39 Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre a superfície da amostra. (a) ângulo; (b) gota. _____ 68
- Figura 40 Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30', e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre as superfícies das amostras. (a) bicamada $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ângulo; (b) bicamada $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gota; (c) tricamada $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ângulo; (d) tricamada $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ gota; (e) bicamada $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ângulo; (f) bicamada $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ gota; (g) tricamada $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ângulo; (h) tricamada $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ gota. _____ 69

- Figura 41 Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas a luz UVC, e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre as superfícies das amostras. (a) bicamada 60' ângulo; (b) bicamada 60' gota; (c) tricamada 60' ângulo; (d) tricamada 60' gota; (e) bicamada 300' ângulo; (f) bicamada 300' gota; (g) tricamada 300' ângulo; (h) tricamada 300' gota. _____ 70
- Figura 42 Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido, nos momentos inicial e o final. (a) inicial; (b) final. _ 72
- Figura 43 Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30', nos momentos inicial e o final. (a) bicamada 400 °C inicial; (b) bicamada 400 °C final; (c) tricamada 400 °C inicial; (d) tricamada 400 °C final; (e) bicamada 450 °C inicial; (f) bicamada 450 °C final; (g) tricamada 450 °C inicial; (h) tricamada 450 °C final. _____ 73
- Figura 44 Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas a luz UVC, nos momentos inicial e o final. (a) bicamada 60' inicial; (b) bicamada 60' final; (c) tricamada 60' inicial; (d) tricamada 60' final; (e) bicamada 300' inicial; (f) bicamada 300' final; (g) tricamada 300' inicial; (h) tricamada 300' final. _____ 74
- Figura 45 Ensaio de degradação colorimétrica das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes bicamada e tricamada, submetidas à mufla a 400 e 450 °C, nos momentos inicial e o final da degradação do corante após expostas à luz. _____ 76
- Figura 46 Ensaio de degradação colorimétrica das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes bicamada e tricamada submetidas à luz UVC, nos momentos inicial e final da degradação do corante após expostas à luz. _____ 77
- Figura 47 Análise qualitativa de dados colorimétricos das amostras de rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, para análise de alteração de padrão de cores da superfície após manchamento e exposição à luz UVA. _____ 78
- Figura 48 Proteção hidrorrepelente de superfície com formação de filme superficial não selante. _____ 79

SUMÁRIO

		Páginas
1	INTRODUÇÃO _____	13
2	OBJETIVOS _____	15
3	REVISÃO DA LITERATURA _____	16
3.1	Rocha carbonática - mármore branco nacional _____	16
3.2	Fotocatálise _____	17
3.2.1	Fotoatividade do TiO ₂ _____	20
3.3	Síntese e deposição de filmes fotocatalíticos _____	21
3.3.1	A técnica sol-gel _____	21
3.3.2	<i>Spray coating</i> em temperatura ambiente _____	24
3.3.3	<i>Cristalização dos filmes</i> _____	25
3.4	Absorção de água por capilaridade e molhabilidade dos filmes _____	26
3.5	Avaliação colorimétrica _____	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS _____	34
4.1	Substratos _____	34
4.1.1	Matriz de parâmetros experimentais _____	34
4.2	Filmes autolimpantes _____	35
4.3	Caracterização dos filmes _____	37
4.3.1	Caracterização química e morfológica _____	37
4.4	Caracterização da absorção de água e molhabilidade dos filmes _____	38
4.4.1	Absorção de água por capilaridade _____	38
4.4.2	Ângulo de contato _____	41
4.5	Atividade fotocatalítica dos filmes sob irradiação UVA _____	42

4.5.1	Análise colorimétrica em amostras após exposição à luz UVA _____	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	45
5.1	Alteração de padrão de cor do substrato decorrente do aquecimento _____	45
5.2	Aspectos qualitativos e morfológicos superficiais dos filmes autolimpantes _____	47
5.2.1	Avaliação colorimétrica dos filmes _____	47
5.2.2	Análises químicas e morfológicas dos filmes _____	51
5.3	Absorção de água e molhabilidade dos filmes _____	64
5.3.1	Ensaio de absorção de água por capilaridade _____	64
5.3.2	Ensaio de ângulo de contato _____	68
5.4	Análise colorimétrica _____	71
5.4.1	Análise colorimétrica em ensaio com amostras, após exposição à luz UVA _____	75
6	CONCLUSÕES _____	80
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	82

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do ar se tornou uma grande preocupação em todo o planeta. Grande parte da energia gerada no mundo é proveniente da queima de combustíveis fósseis. Essa queima libera grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) provocando, assim, um aumento da sua concentração na atmosfera [1]. Em decorrência deste fato, houve crescente interesse pela busca de novas tecnologias mais eficientes de tratamento desses poluentes, principalmente para os compostos tóxicos ou não biodegradáveis [2, 3]. O desenvolvimento de tecnologias eficazes e que não transfiram poluentes de uma fase para outra, como acontece com as tecnologias convencionais, torna-se importante para conter as emissões de CO₂ e reverter o efeito estufa [4].

Segundo Carrió [5], a fachada de uma edificação é a parede de um espaço exterior e define, portanto, parte do espaço no qual está inserido. A partir de então, o entorno urbano se torna importante, sendo definido pela arquitetura que o rodeia. As vedações das edificações, que conformam o espaço urbano, estão expostas diretamente aos agentes de degradação e, portanto, vão sendo deterioradas ao longo da vida útil. A degradação dos materiais construtivos se inicia a partir do momento em que o edifício é inserido no ambiente, e depende de diversos fatores, tais como a localização da edificação, o ambiente e condições climáticas em que a mesma está inserida, a orientação solar, os métodos construtivos e os materiais utilizados na edificação [6, 7].

Dentre as manifestações patológicas recorrentes em fachadas, segundo Flores - Colen e Brito [8], as manchas são as primeiras a serem percebidas, pois alteram os padrões estéticos do edifício. Estas são facilmente percebidas por observadores que prezam pela conservação da imagem no contexto urbano, sendo parte de seu ambiente vital [7]. As manchas são causadas principalmente pela deposição de poluentes atmosféricos, e pela proliferação de microrganismos, que normalmente dependem da presença de água na sua forma líquida para se proliferar [9]. Como resultado, as manchas nas fachadas acarretam prejuízos para os usuários da edificação e para a sociedade, uma vez que desvalorizam o

ambiente construído no contexto urbano e são necessários constantes reparos, os quais envolvem custos elevados [10].

Dentre outros fatores que decorrem da ação dos poluentes, há também o acúmulo das partículas que são levadas pelo vento e depositadas no interior da estrutura das alvenarias e rebocos, devido à porosidade dos materiais, provocando manchas de difícil remoção. E quando há uma grande concentração desses depósitos, forma-se uma camada de poluentes e fuligem, chamada de “crosta negra” [11].

Quando o assunto é edifício histórico, existe a preocupação com a recuperação e manutenção dos materiais que compõem seus revestimentos. As técnicas de conservação e reparação do patrimônio edificado são as únicas que evitam a perda de elementos históricos, representativos da arte e inventividade das gerações antigas [12]. Nem sempre há a necessidade de substituir o antigo material por um novo material. Por vezes, a melhor solução a seguir é a reparação e conservação dos materiais existentes. Deste modo, não há colocação de novo material, mas sim um tratamento e uma melhoria do material antigo [13].

Com o intuito de minimizar os efeitos causados pela poluição do ar nos materiais de construção expostos ao tempo, o estudo de superfícies autolimpantes vem se destacando nos últimos anos por proporcionar uma economia em manutenção e proteção de fachadas ao trabalhar apenas com a ação da água da chuva em presença da luz do sol, sem a necessidade de se utilizar detergentes ou agentes abrasivos [14]. Os trabalhos encontrados na literatura, voltados à aplicação na construção civil, relatam a utilização de pó de TiO_2 comercial, o qual é misturado à massa de concreto ou argamassa cimentícia. Outra forma encontrada foi a aplicação de soluções coloidais aplicadas sobre as superfícies dos substratos. A contribuição desta pesquisa foi sintetizar o sol-gel e aplicá-lo sobre a superfície de rochas carbonáticas e, subsequentemente, proceder ao aquecimento em mufla, ou irradiação por luz UVC.

O trabalho está dividido em 6 capítulos. No capítulo 2 estão apresentados os objetivos, no capítulo 3 a revisão bibliográfica, no capítulo 4 estão os materiais e métodos adotados nesta pesquisa. No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão e no capítulo 6 as conclusões desta pesquisa.

2 OBJETIVOS

Sintetizar filmes fotocatalíticos autolimpantes à base de titânio e aplicá-los sobre a superfície de rocha carbonática mármore branco nacional, que é um material usado como revestimento externo na construção civil. Avaliar as alterações colorimétricas das superfícies em função dos revestimentos aplicados e, posteriormente, quanto à capacidade de remoção das manchas de corante azul de metileno, sob radiação UVA.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Rocha carbonática - mármore branco nacional

O mármore branco é uma rocha carbonática metamórfica originada de calcário. Rochas carbonáticas são caracterizadas pela baixa resistência mecânica devido ao alto conteúdo de minerais carbonatados, principalmente cristais de calcita e dolomita recristalizados, que são as frações mais solúveis, geralmente contidas nas pedras de construção e, portanto, são muito sensíveis à ação dos poluentes atmosféricos [15]. Os efeitos da poluição do ar são ainda amplificados pela alta porosidade aberta das rochas [16].

Segundo a ABNT NBR 15012:2013 [17] existem duas classificações para o uso do mármore:

- *Rocha ornamental “material pétreo natural utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária”;*
- *Rocha para revestimento ou rocha decorativa “rocha ornamental submetida a diferentes graus ou tipos de beneficiamento e utilizada no revestimento de superfícies, especialmente pisos, paredes e fachadas”. (NBR 15012:2013)*

O termo mármore pode ser empregado para designar “todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de receber polimento e lustro” [18].

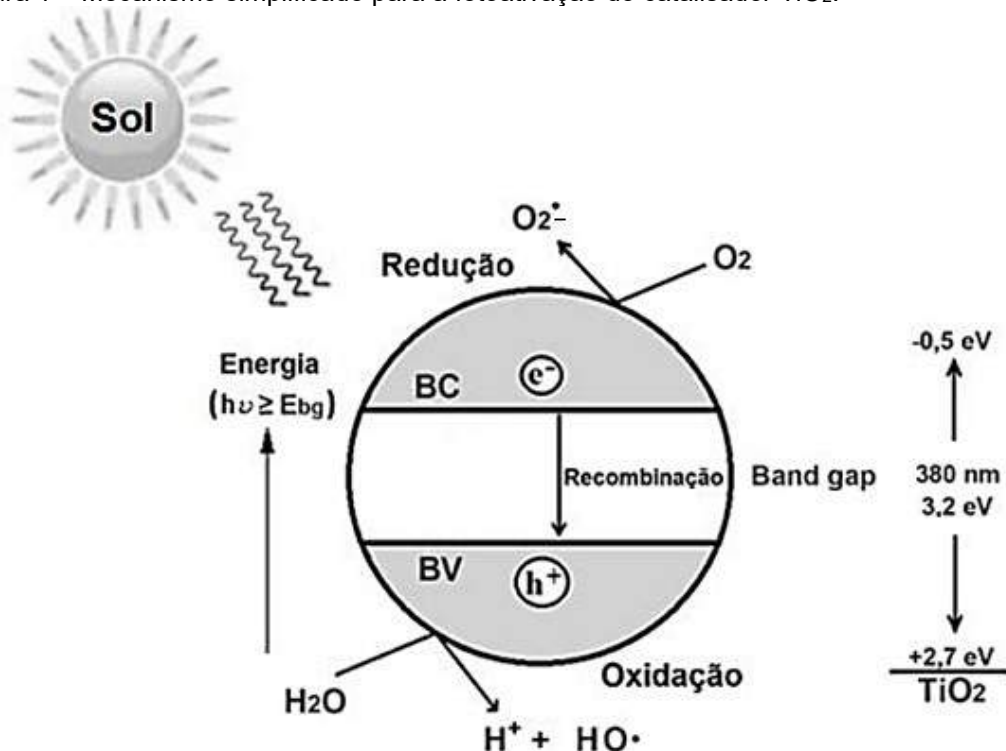
Desde a Mesopotâmia tem-se usado rochas com funções ornamentais e estruturais nas construções arquitetônicas, mas foram os romanos, por volta de 80 a.C. que “começaram a utilizá-las em revestimento de grandes construções de alvenaria, principalmente por motivos estéticos, dando a estas obras um aspecto opulento e duradouro, com isso tornaram-se os pioneiros nesta modalidade” [19].

3.2. Fotocatálise

Dentre os processos de descontaminação ambientais mais utilizados destaca-se o processo oxidativo avançado (POA). Este sistema é baseado na formação de radicais hidroxila (HO^\bullet) que são agentes altamente oxidantes. Os POAs podem ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos. O sistema heterogêneo se diferencia do homogêneo devido à presença de catalisadores semicondutores, geralmente na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase [20].

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada na aplicação de processos de descontaminação ambiental. De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), a fotocatalise é uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato [21, 22]. Na Fig.1 observa-se a ilustração esquemática da fotoativação do catalisador semiconductor e a produção de radicais oxidantes.

Figura 1 – Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 .



Fonte: referência 23.

O processo de fotocatalise consiste em irradiar com luz ultravioleta (UV) o material semiconductor, em estado sólido, com energia do fóton igual ou superior a sua energia de band gap (E_g). Essa energia é absorvida pelo catalisador e excita os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Nessa transição eletrônica é gerado o par elétron(e^-)/buraco(h^+), formando sítios oxidantes e redutores na superfície do material (Eq. 1). Os elétrons (e^-) transferidos para a BC são responsáveis pelas reações de redução, produzindo espécies oxidantes (Eq. 2) [23]. As equações abaixo expressam o mecanismo fotocatalítico de um material semiconductor.

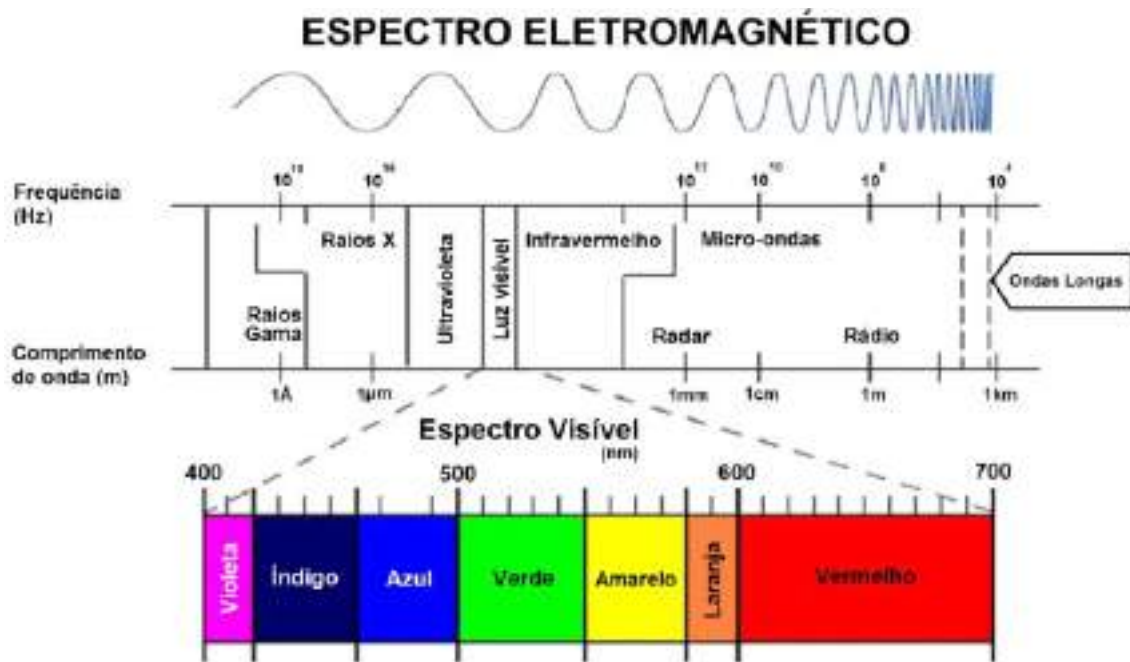


Na ausência de um receptor de elétrons, como oxigênio dissolvido, o elétron fotoexcitado recombina-se com a lacuna da banda de valência em nanosegundos. Desta forma, como afirma Bagnara [24], a presença de aceptores de elétrons é vital para postergar a recombinação e assegurar a eficiência da fotocatalise. Assim, sem a presença de água não seria possível formar os radicais hidroxila (HO^\bullet), que são produzidos por vazios eletrônicos fotogerados e água adsorvida na superfície.

O sol emite radiação em praticamente todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético, como mostrado na Fig. 2. Apenas 7% da luz solar possui comprimento de onda abaixo de 400 nm. A radiação emitida em comprimentos de onda entre 380 nm e 770 nm, que inclui o visível, responde por

45% do total irradiado [24]. Tendo em vista que o Brasil está localizado em uma região de alta incidência de radiação solar, com média de 18 MJ/m²-dia [29], o emprego da fotocatalise heterogênea é plenamente viável.

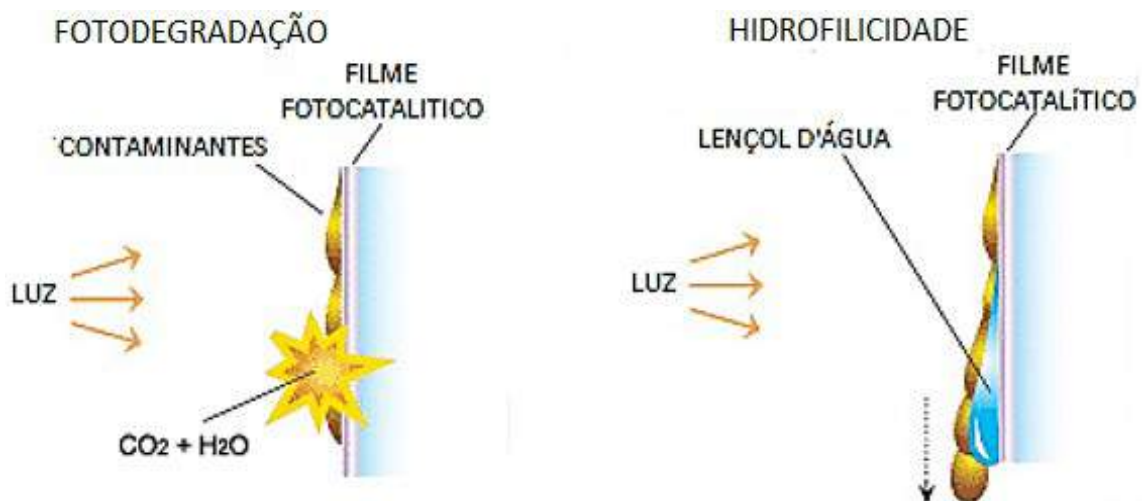
Figura 2 – Diagrama esquemático do espectro eletromagnético da luz solar destacando a faixa do espectro de luz visível.



Fonte: referência 25.

As grandes áreas de aplicação da fotocatalise são tratamento de água, desodorização do ar, superfícies autolimpantes e antiembaçantes e materiais auto esterilizantes [26]. Segundo Zhou et al. [27], a chave para a implementação desta tecnologia, está no desenvolvimento do material utilizado como catalisador. O TiO₂ vem sendo utilizado como fotocatalisador na degradação de corantes, além da eliminação de vírus e bactérias, o que demonstra sua potencialidade de uso no tratamento de efluentes contaminados, desodorização de ambientes e em aplicações de superfícies autolimpantes [28]. Na Fig. 3 está mostrado, esquematicamente, a ação autolimpante de uma superfície revestida de filme fotocatalítico.

Figura 3 – Imagem ilustrativa de autolimpeza em superfícies revestidas por filmes fotocatalíticos.



Fonte: Do próprio autor.

Uma das vantagens do uso de TiO_2 nos revestimentos aplicados em área externa da construção civil, segundo Fujishima e Zhang [28], é que a superfície de materiais com dióxido de titânio pode se tornar hidrofílica, atraindo gotículas de água, o que faz com que se forme um filme de água sobre estas, removendo os produtos das reações químicas.

3.2.1 Fotoatividade do TiO_2

O titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da Terra e tem uma forte afinidade por oxigênio [29]. Segundo Silva Filho [30], cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado na forma metálica, mas sim na forma de óxido. O dióxido de titânio (TiO_2) é uma cerâmica semicondutora, capaz de ser produzido na forma particulada e de filmes. Apresenta estabilidade química, ausência de toxicidade, resistência à corrosão, insolubilidade em água, fotoestabilidade e energia de band gap compatível com a luz solar [31]. As propriedades físicas e químicas do TiO_2 o tornam um material excelente para diversas aplicações, como fotocatalise, células fotovoltaicas, sensores de gás e aplicações eletroquímicas [32], além de despertar interesse em várias áreas de pesquisa ligadas à indústria farmacêutica, de pigmentos e de alimentos.

O TiO_2 pode se apresentar em três principais estruturas cristalinas: anatase e rutilo (tetragonais), e broquita (ortorrômbica). O que diferencia os polimorfos de TiO_2 entre si são os comprimentos e os ângulos das ligações Ti-O, assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalina [29,33].

Dentre um conjunto de características exibidas pelo dióxido de titânio, sua propriedade semicondutora tem motivado o desenvolvimento de produtos com diferentes aplicações tecnológicas como, por exemplo, vernizes fotocatalíticos em pavimentos, azulejos, vidros e metais, com a finalidade de remoção de micro-organismos patogênicos [34, 35], além do tratamento de efluentes líquidos e gasosos. Além disso, o TiO_2 -anatase é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise heterogênea [36].

3.3 Síntese e deposição de filmes fotocatalíticos

Diversas técnicas podem ser utilizadas para a obtenção de filmes de TiO_2 , dentre as quais destacam-se os métodos sol-gel [37] e CVD [38, 39]. As técnicas magnetron sputtering, método hidrotérmico, solvotérmico e oxidação por micro arco também tem sido utilizadas [40, 41]. As propriedades estruturais e morfológicas dos filmes dependem da técnica de deposição e do substrato utilizado.

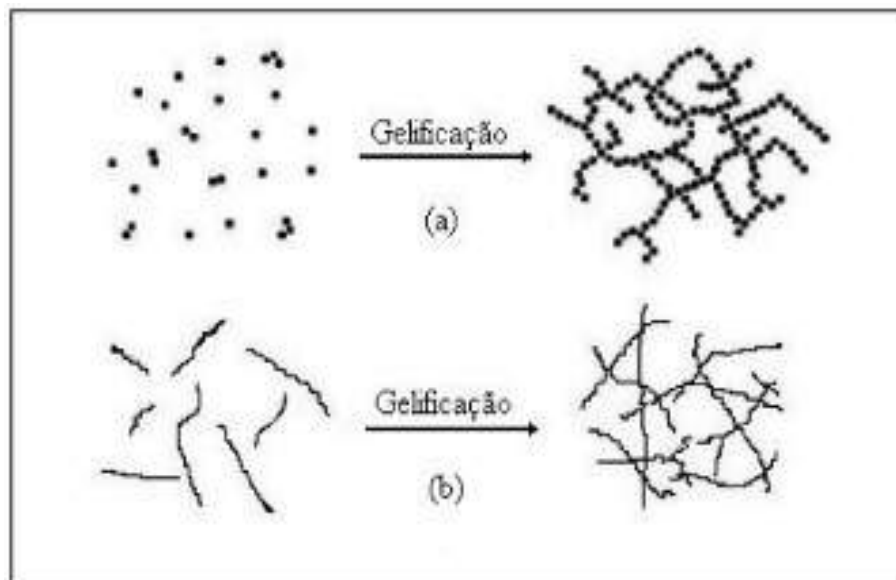
3.3.1 A técnica sol-gel

O método sol-gel é uma técnica de síntese química que permite obter compostos estruturados dos mais diversos tipos de materiais e com grande homogeneidade química [42]. O TiO_2 é um destes tipos de materiais em que o processo sol-gel é aplicado com o intuito de se obter uma estrutura com fase controlada e poucos defeitos cristalinos [43]. O método apresenta facilidade e flexibilidade na introdução de dopantes, bem como simplicidade do processo de síntese e obtenção de materiais de alta pureza. Este método envolve a formação

do TiO_2 na forma de sol ou na forma de gel pela precipitação através da hidrólise e condensação – com a formação de um alcóxido de titânio. A eficiência do dióxido de titânio quando aplicado em fotocatalise depende da estrutura cristalina.

O processo sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas [44]. A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma solução coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional [45], conforme esquema apresentado na Fig. 4.

Figura 4 – Esquema do processo de gelatinização para (a) sistemas coloidais; (b) sistemas poliméricos.



Fonte: referência 48.

Na literatura, o termo sol-gel é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon (OH^-) ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto numa reação típica [46, 47].

A técnica sol-gel é bastante empregada para preparação de filmes, uma vez que possibilita seu processamento a baixas temperaturas [48]. Após depositar o filme sobre o substrato (*dip-coating*, *spin coating* ou *spray coating*, por exemplo), o mesmo fica exposto ao ar, dando início às reações de hidrólise e condensação.

Após secagem por alguns minutos, forma-se uma rede (gel) sobre o substrato. A rede formada é híbrida (orgânica-inorgânica) [49].

Por meio da densificação a uma temperatura apropriada, os grupos orgânicos e moléculas de água são eliminados, havendo a formação do óxido. O filme então passa por um tratamento térmico para que se tenha o controle das propriedades desejadas [49, 50].

Miszczak e Pietrzyk [51] depositaram, via *dip coating*, filmes de TiO_2 obtidos via processo sol-gel, sobre os substratos AISI 304L, Si (100), e liga Co-Cr-Mo. Foi estudada a temperatura de transição anatase-rutilo nos diversos substratos, e esta foi comparada à temperatura de transição do pó de TiO_2 obtido no processo sol-gel. Os autores observaram que a temperatura de transformação das fases variou entre 700 e 1000 °C e que depende fortemente do substrato.

Cai et al. [52] desenvolveram um estudo envolvendo processo sol-gel para a produção de uma camada de TiO_2 na fase anatase, aplicada em um substrato de tinta orgânica de fluorcarbono. Os resultados revelaram que o revestimento de TiO_2 apresentou ângulo de contato tendendo a zero, mesmo sem exposição à luz solar, sendo a propriedade super hidrofílica mantida na presença da luz. Com estas propriedades fotocatalítica e hidrofílica, os resíduos na superfície foram oxidados ou simplesmente lavados pela água da chuva.

Mechiakh et al. [53] prepararam filmes de TiO_2 via processo sol-gel e depositaram sobre substratos de Si e de Al_2O_3 . As amostras foram recozidas em várias temperaturas. Observaram que o filme de TiO_2 cristaliza em anatase quando recozido entre 400 e 800 °C; cristaliza em uma mistura de fases anatase-rutilo quando recozido a 1000 °C; e cristaliza em rutilo quando recozido a 1200°C. Observaram diminuição da energia de band gap e aumento da rugosidade dos filmes com o aumento da temperatura de recozimento e que o catalisador utilizado na preparação do sol altera a temperatura de transição anatase-rutilo.

Breitbach [54] analisou a adição de TiO_2 anatase a uma tinta exterior para superfícies argamassadas. Foram utilizados diferentes teores de TiO_2 em relação ao ligante. O autor concluiu que ocorreu degradação do agente poluente NO_x em todas as amostras, sendo que os melhores resultados foram obtidos para 3% de TiO_2 .

Bergamonti et al. [55] estudaram o efeito autolimpante de um filme de TiO_2 aplicado sobre rochas de calcário Botticino, mármore Carrara e arenito Pietra Dorata. A autolimpeza foi avaliada por meio da descoloração dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, gotejados sobre a superfície. As medições foram feitas após exposição à luz UV. Observaram que os revestimentos eram super hidrofílicos e que após uma hora de exposição à luz UV houve degradação de 60-80% do alaranjado de metila, e de 50-70% do azul de metileno, dependendo do substrato utilizado.

3.3.2 *Spray coating* em temperatura ambiente

A técnica *spray coating* permite a deposição de um filme, em temperatura ambiente, por meio da pulverização do sol sobre um substrato. A solução é pulverizada utilizando-se um aerógrafo, associado a um sistema semiautomático de pressão de ar, onde o fluxo de gás é liberado por um gatilho manual de dupla função (expelir ar e solução). O ar expelido separa o fluido em pequenas gotas, depositando-as uniformemente sobre o substrato. O controle sobre a pulverização se dá pelo posicionamento pré-estabelecido da agulha interna do equipamento, possibilitando a fixação de aberturas máxima e mínima de projeção da solução, conforme apresentado na Fig. 5.

Figura 5 – Ilustração esquemática do aerógrafo de dupla função com reservatório lateral superior.



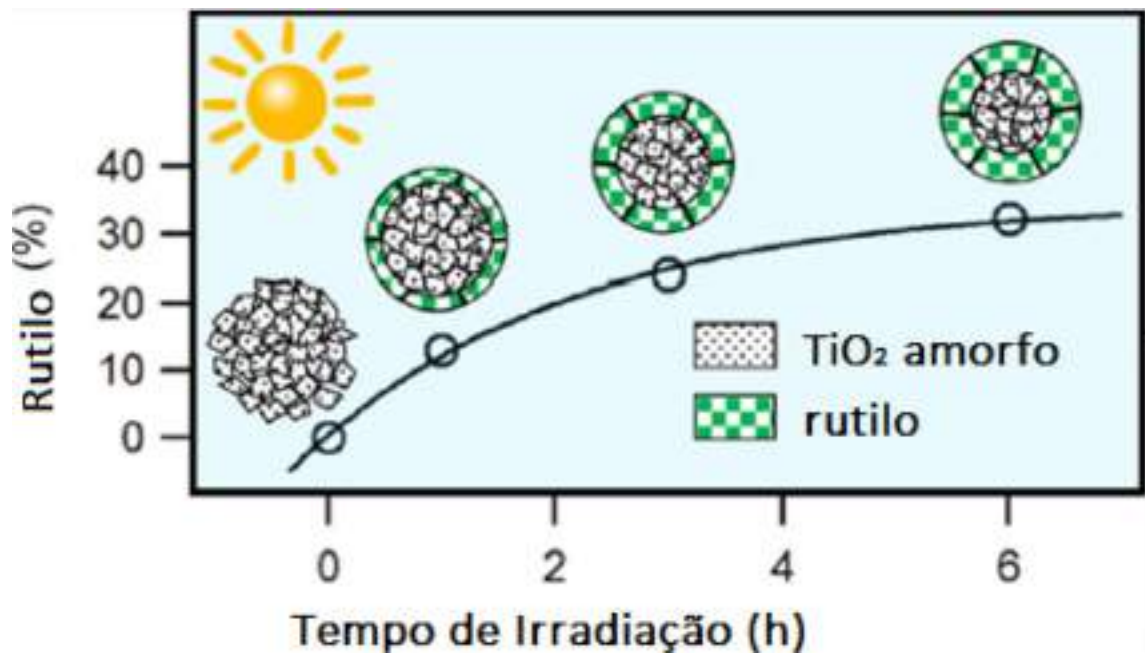
Fonte: Do próprio autor.

3.3.3 Cristalização dos filmes

A qualidade e aderência do filme dependem de parâmetros como espessura, acabamento superficial do substrato, temperatura e tempo de tratamento térmico. A rugosidade de um filme está relacionada ao tamanho de seus grãos e um aumento desse valor resulta em maior área de contato entre o filme e o substrato. Filmes depositados em alta temperatura tendem a ser menos rugosos [58].

Estudos conduzidos por Krylova et al. [56], referentes à preparação de filmes de TiO_2 pelo método sol-gel, mostraram que o filme de TiO_2 , inicialmente amorfo, cristaliza-se na forma de nanocristalitos de rutilo sob irradiação na faixa do ultravioleta médio, como mostra a Fig. 6. A cristalização fotoinduzida levanta a possibilidade de se preparar filmes fotocatalíticos de TiO_2 usando técnicas de radiação em baixa temperatura, que podem não apenas economizar energia, mas também incorporar componentes sensíveis ao calor na fabricação.

Figura 6– Ilustração esquemática progressão da cristalização do TiO_2 amorfo sob irradiação, formando uma estrutura *core-shell* na fase rutilo.



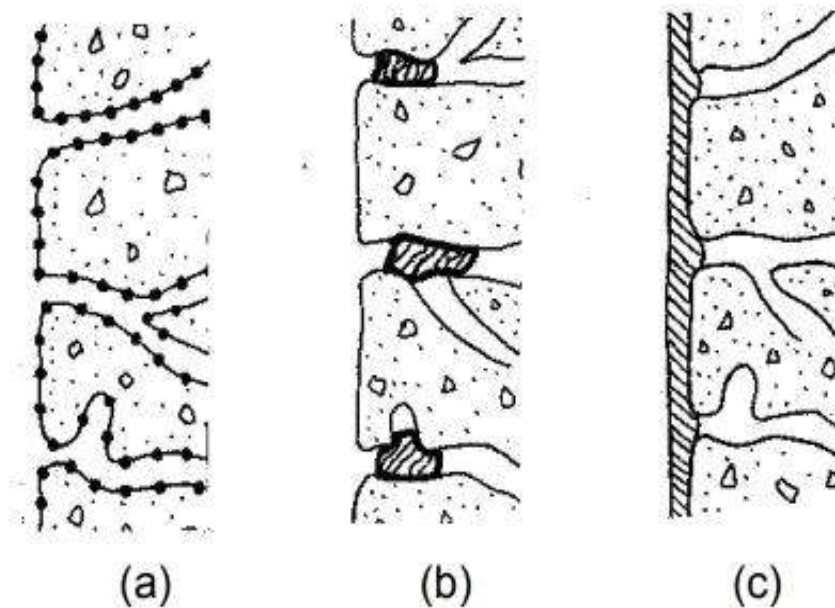
Fonte: adaptado da referência 56.

3.4 Absorção de água por capilaridade e molhabilidade dos filmes

A proteção hidrorrepelente das superfícies de materiais porosos, aplicado em revestimentos em áreas externas na construção civil, é amplamente utilizada pois a ação da água absorvida pelos poros acarreta grande parte das patologias construtivas não desejadas, como por exemplo, o envelhecimento precoce dos materiais.

Dentre as diversas técnicas usadas para evitar a penetração da água através dos poros, podemos destacar algumas mais utilizadas que podem ser classificadas como recobrimento das paredes dos poros, bloqueio de poros e formação de película superficial selante [9], como ilustrado na Fig. 7.

Figura 7 – Tipos de proteção hidrorrepelente das superfícies de materiais porosos: a) recobrimento das paredes dos poros; b) bloqueio de poros; c) formação de película superficial selante.



Fonte: referência 68.

Conforme apontado por Austria [10] apud Kus [59] o recobrimento das paredes dos poros (a) consiste em técnica onde o material aplicado penetra nos poros do substrato revestindo-os de material hidrorrepelente sem, no entanto,

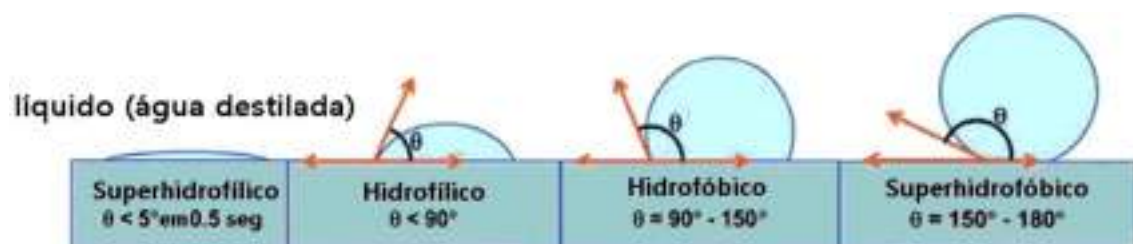
bloquear a passagem dos vapores de água e outros vapores internos. Na técnica (b) o material hidrorrepelente penetra nos poros impedindo a entrada de água e a saída de vapores internos. Já a técnica (c) consiste na aplicação de material formando uma película contínua e uniforme sobre a superfície, com boa aderência ao substrato, protegendo-o externamente, porém bloqueando a saída de vapores internos [10].

Das três situações apresentadas, a mais favorável para superfícies autolimpantes é a apresentada na Fig. 7a, por preservar a passagem dos vapores internos do material para a área externa. O bloqueio completo dos poros pode, a princípio, proteger a superfície contra o acúmulo de sujidades e proliferação de microalgas, contudo, o bloqueio desses poros pode também acarretar o aparecimento de outras patologias.

Segundo Maranhão [9], quanto maior a quantidade, dimensão, estrutura dos poros conectados e a molhabilidade superficial de um material, maior será sua capacidade de absorção de água. Essa absorção, a princípio não desejada, pode ser favorável nas superfícies autolimpantes, quando os poros do substrato estiverem revestidos com material hidrorrepelente. Neste caso, a água atua como um veículo na remoção da sujidade.

A molhabilidade é a medida da afinidade de uma superfície com o meio líquido [68, 69], é caracterizada por um parâmetro denominado ângulo de contato (θ), medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície [66], conforme ilustrado na Fig. 8.

Figura 8 – Representação esquemática da formação de ângulo de contato para materiais hidrofílicos e hidrofóbicos.



Fonte: referência 61.

Quando o ângulo (θ) for inferior a 90° a superfície será classificada como hidrofílica e quando (θ) for maior que 90° a superfície será considerada hidrofóbica.

Os recobrimentos autolimpantes estão divididos em duas categorias: super hidrofóbicos, quando o ângulo de contato é maior que 150° , e super hidrofílicos, quando este ângulo tende a zero [59, 62, 63]. Os primeiros modelos utilizados para o estudo da super hidrofobicidade de superfícies surgiram na primeira metade do século XX a partir dos trabalhos de Wenzel, Cassie e Baxter [63].

Tais superfícies são de grande interesse por conta de suas propriedades autolimpantes e anticontaminantes. As aplicações associadas às superfícies super hidrofóbicas passam por muitos processos biológicos e industriais como, por exemplo, produção de cascos de barcos, tintas e vidros autolimpantes, o que possibilitaria a construção de arranha-céus dotados desta característica [63, 64].

Onda et al. [65] alcançaram resultados significativos no estudo da super hidrofobicidade. Os pesquisadores obtiveram ângulos de contato que chegaram a 174 graus na superfície constituída pelo dímero de alquil ceteno (AKD), um tipo de cola muito utilizada na indústria do papel. De acordo com os autores, estes resultados devem-se à presença de estruturas de característica fractal na superfície do material.

Segundo Hupa et al. [66], as superfícies autolimpantes comerciais são constituídas geralmente de filmes finos de TiO_2 , material capaz de atuar tanto como oxidante quanto como redutor. Wang e colaboradores [67] relataram superfícies super hidrofílicas de TiO_2 para óleo e água, com propriedades antiembaçamento e autolimpantes. Maggos et al. [68] testaram a eficiência de tintas contendo TiO_2 na cobertura de um estacionamento, que foi fechado e poluído pelas emissões de carros para o experimento e posteriormente iluminado com radiação *UV*, resultando na remoção de aproximadamente 20% do NO_x liberado.

Pinho [69] observou em seus estudos que o ângulo de contato de materiais fotocatalíticos sofre uma redução podendo aproximar-se de zero quando expostos à radiação UVA, de intensidade moderada, por cerca de até 30 minutos, apresentando assim um comportamento hidrofílico.

3.5 Avaliação colorimétrica

A cor é a impressão que a luz refletida ou absorvida pelos corpos produz nos olhos e é interpretada pelo cérebro. A luz refletida determina a aparência da cor da superfície. Portanto, a imagem que é observada de um determinado objeto depende da luz incidente sobre ele, bem como de suas propriedades de reflexão. A percepção colorimétrica é um aspecto psicovisual, pois é vista com os olhos e interpretada pelo cérebro que a transforma em sensações e emoções.

A colorimetria é a ciência que estuda e quantifica a percepção de cores pelos seres humanos [70], contudo cada ser humano enxerga as cores de formas distintas.

A CIE (Commission Internationale l'Eclairage), uma comissão internacional de iluminação e cor, definiu espaços de cor, que são métodos pelos quais pode-se especificar, criar e visualizar cores. Estes métodos utilizam sistemas numéricos de medição de cor que visam garantir uma maior uniformidade na representação da cor, além de tornar as diferenças numéricas da escala de cor mais próximas das percepções visuais humanas [67].

Dentre os espaços de cores CIE foram escolhidos para utilização de análise colorimétrica neste trabalho o CIEL*a*b* e CIEL*C*h* onde valores de colorimetria, luminosidade, saturação cromática e tonalidade são analisados matematicamente e as diferenças apresentadas ao longo do ensaio são interpretadas através dos valores de Δ . O espaço cromático CIEL*a*b* analisa matematicamente as cores das amostras e o espaço cromático CIEL*C*h* analisa matematicamente aspectos mais próximos da percepção humana em relação à luminosidade, saturação e tonalidade das amostras, como pode ser observado na Fig. 9 onde:

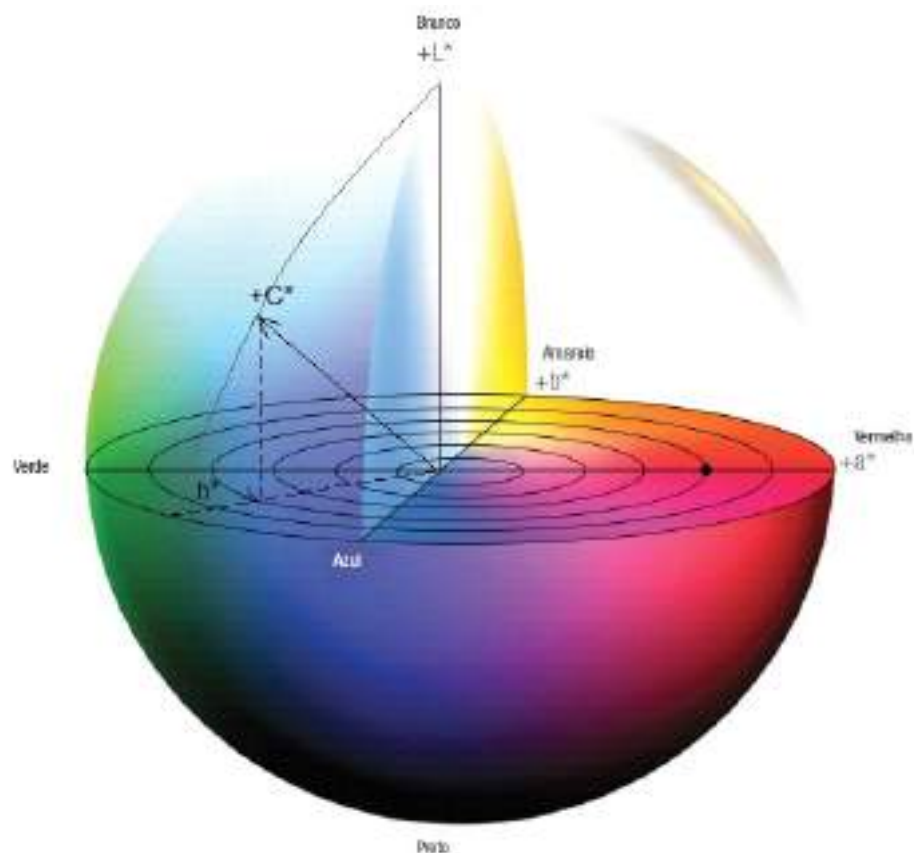
- Luminosidade (L^*) é a quantidade de luz que atinge o olho humano dentro do mesmo tom e da mesma pureza (mais clara, mais escura) e seu limite cromático são as cores preto e branco. Este parâmetro pode ser medido independentemente da tonalidade.
- Cromaticidade ($a^* b^*$) refere-se as cores propriamente ditas e estão apresentadas em um círculo cromático onde os eixos a^* e b^* são representados

pelas cores opostas. O eixo a^* apresenta a cor vermelha para valores positivos e verde para negativos; o eixo b^* apresenta amarelo para valores positivos e azul para valores negativos. Estas são as cores primárias. Contudo, como em um círculo cromático tem-se as cores secundárias, terciárias e subsequentemente as suas combinações cromáticas que devem ser analisadas e consideradas.

- Saturação (C^*) colorimétrica refere-se à percepção da diferença de uma cor relativamente à cor branca ou acinzentada. Uma cor será menos saturada quanto menor for a quantidade de branco ou preto, e será completamente saturada quando não possuir nem branco nem preto.

- Tonalidade (h^*) refere-se ao nome da cor (verde, vermelho, amarelo, azul, etc.). O olho humano distingue 125 tons. O índice é angular e identifica a tonalidade medida dentro do espaço cromático, considerando 0° para vermelho ($+a^*$), 90° para amarelo ($+b^*$), 180° para verde (Δa^*) e 270° para azul (Δb^*).

Figura 9 – Esfera cromática utilizada para descrever as diferenças em cromaticidade, luminosidade, saturação cromática e tonalidade dos espaços $L^*a^*b^*$ e $L^*C^*h^*$.

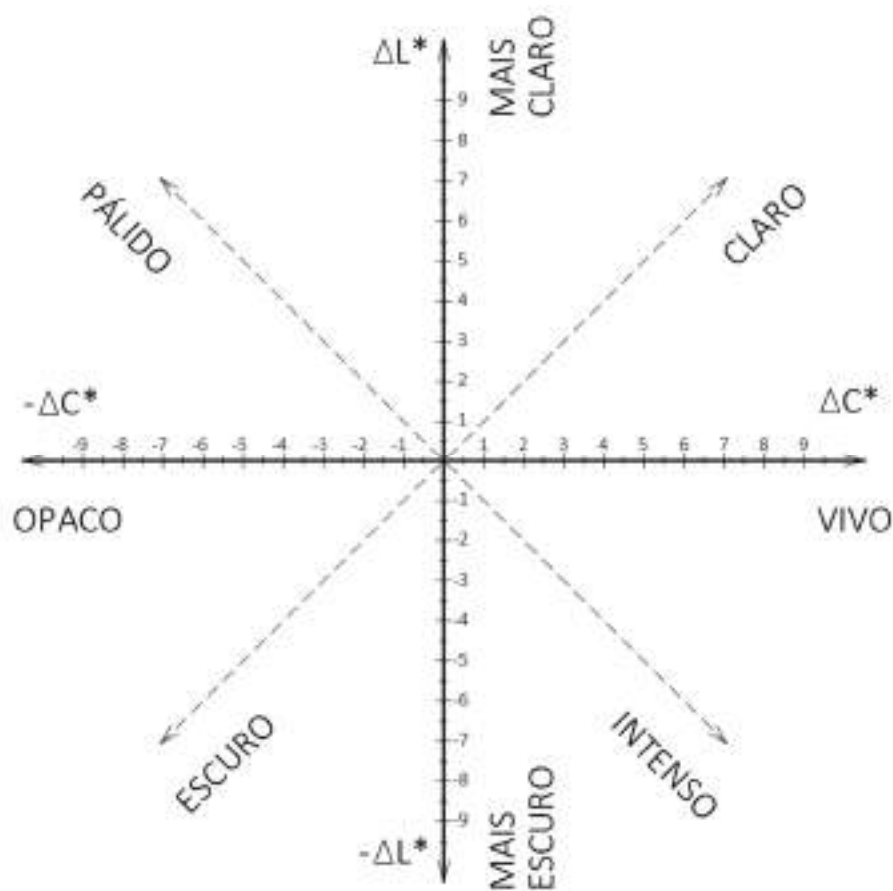


Fonte: adaptado da referência 68.

O espaço de cor CIEL*a*b*, que representa todas as cores visíveis pelo olho humano, é composto pelos eixos L* (luminosidade), a* e b* (coordenadas cromáticas).

No espaço cromático CIEL*C*h* faz-se a análise conjunta de L* (luminosidade) e C* (saturação das cores) e são utilizados adjetivos para classificar a característica da cor, conforme Fig. 10.

Figura 10 – Gráfico para descrever, através de adjetivos, as diferenças em saturação cromática e luminosidade do espaço CIEL*C*h*.



Fonte: adaptado de Konica Minolta Sensing Americas [71].

Assume-se que existe uma diferença de cores entre os materiais e, para tal, é importante avaliar a partir de quando ou de que valor de ΔE essa variação é perceptível. O parâmetro ΔE é utilizado para verificar a diferença de cores entre duas amostras (ou medições). Para obtenção destes parâmetros foram utilizadas as equações retiradas da ABNT NBR NM 13655:2013 [72], apresentadas abaixo.

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^* \quad (9)$$

Onde:

L^* é o valor da refletância ou luminosidade medido na amostra;

ΔL^* é a diferença comparativa entre dois valores de L^* medidos da mesma amostra.

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^* \quad (10)$$

Onde:

a^* é o valor colorimétrico no eixo da coordenada cromática que representa as cores opostas vermelho (+) e verde (-) medido na amostra;

Δa^* é a diferença comparativa entre dois valores de a^* medidos da mesma amostra;

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^* \quad (11)$$

Onde:

b^* é o valor colorimétrico no eixo da coordenada cromática que representa as cores opostas amarelo (+) e azul (-) medido na amostra;

Δb^* é a diferença comparativa entre dois valores de b^* medidos da mesma amostra.

$$\Delta C_{ab}^* = C_{ab1}^* - C_{ab2}^* \quad (12)$$

Onde:

C^* é o valor colorimétrico de saturação cromática, medido na amostra;

ΔC^* é a diferença comparativa entre dois valores de C^* medidos da mesma amostra.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (13)$$

Onde:

ΔE^* é a diferença entre coloração (Δa^* e Δb^*) e luminosidade (ΔL^*), medidas na amostra;

$$\Delta h_{ab} = h_{ab1} - h_{ab2} \quad (14)$$

Onde:

h_{ab}^* é o valor colorimétrico de tonalidade cromática, em ângulo, medido na amostra;

Δh_{ab}^* é a diferença de ângulo de tonalidade cromática entre as amostras.

São necessários parâmetros numéricos para que se estabeleçam padrões comparativos de análise. As indústrias têxteis e gráficas [73] utilizam valores de ΔE , estes valores e critérios de análise estão apresentados na Tab. 1.

Tabela 1 - Valores de ΔE , de acordo com a percepção de cor do olho humano, segundo a norma DIN 6174 (1979).

Diferenças (ΔE)	Classificação
0,0 a 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
>6,0	Muito grande

Fonte: Norma DIN 6174 (1979) [74].

O colorímetro é um equipamento apropriado para descrever numericamente elementos da composição de uma cor em superfícies. Com o auxílio de softwares e fórmulas matemáticas, estes equipamentos medem o comprimento de onda a luz refletida dos objetos em determinadas faixas, quantificando os dados espectrais, determinando as coordenadas das cores e apresentando as informações em dados numéricos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substratos

A escolha do mármore branco como material de substrato deveu-se ao fato de sua vasta utilização como revestimento de vedações externas.

As amostras, com dimensões de 4 x 4 cm de largura e 1 cm de espessura, foram escovadas sob água corrente, e levadas ao banho ultrassônico em água deionizada por cinco minutos. A secagem das amostras foi realizada ao ar por 24 h e receberam jato de nitrogênio para remoção de possíveis partículas soltas.

4.1.1 Matriz de parâmetros experimentais

Para análise de desempenho dos filmes em fotocatalise foram preparadas amostras utilizando parâmetros distintos, divididas em 4 grupos que se distinguem por método, temperatura, tempo de exposição ao calor e número de camadas, como mostrado na Tab. 2.

Tabela 2 –Parâmetros experimentais adotados

Amostra padrão		amostra sem filme
Mufla 400 °C	30 minutos	filme bicamada
		filme tricamada
Mufla 450 °C	30 minutos	filme bicamada
		filme tricamada
Reator luz UVC	60 minutos	filme bicamada
		filme tricamada
Reator luz UVC	300 minutos	filme bicamada
		filme tricamada

Fonte: Do próprio autor.

Estão apresentados na Tab. 3 os momentos experimentais estabelecidos para análises colorimétricas.

Tabela 3 – Momentos experimentais estabelecidos para os ensaios fotocatalíticos.

	Momento 1 – Inicial sem filme	
Momento experimental	Momento 2 – Após deposição do filme/gota	(-20 h)
	Momento 3 – Após manchamento	(0 h)
	Momento 4 – Final após exposição à luz UVA	(60 h)

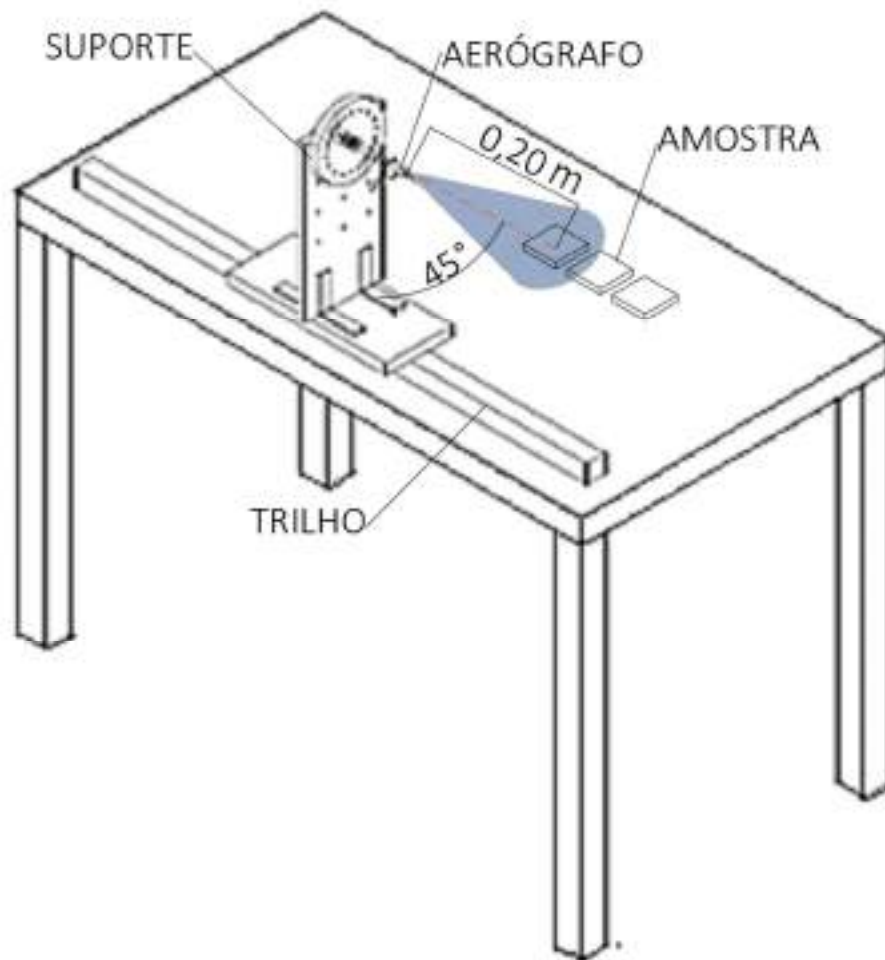
Fonte: Do próprio autor.

4.2 Filmes autolimpantes

Os filmes autolimpantes foram sintetizados pelo método sol-gel, utilizando isopropóxido de titânio (pureza 97%) como precursores de titânio e oxigênio, e álcool isopropílico, com uma razão de 1:10 e pH = 5,5. A solução foi mantida sob agitação a 45 °C por 60 minutos para a obtenção do sol.

A deposição dos filmes foi realizada em temperatura ambiente, a partir da técnica *spray coating* utilizando-se um aerógrafo. O gás utilizado foi o nitrogênio. Foram produzidos filmes bicamada e tricamada. O ângulo de incidência do jato foi fixado em 45° e a distância entre o equipamento e a amostra foi de 20 cm, conforme Fig. 11. Gofredo et al. [75] em seu estudo utilizaram a mesma técnica para aplicar uma suspensão coloidal aquosa diretamente sobre mármore travertino, substrato escolhido por ser um calcário de cor clara, utilizado em revestimento superficial e esculturas do patrimônio histórico.

Figura 11 – Ilustração do suporte com trilho para fixação de aerógrafo.

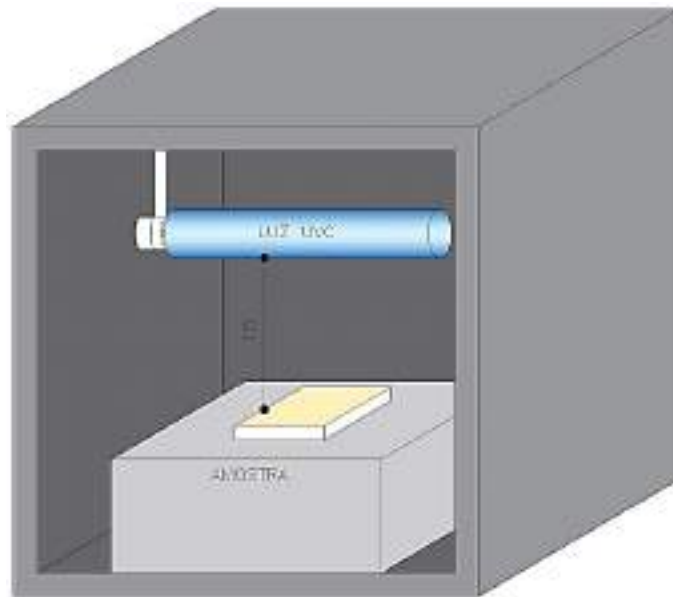


Fonte: Do próprio autor.

Após a deposição, as amostras permaneceram por um período de 60 minutos em estufa a 100 °C para secagem, antes de serem tratadas termicamente ao ar, em forno tipo mufla, a 400 e 450 °C por um período de 30 minutos. Para as amostras que foram submetidas à luz UVC foram adotados dois períodos distintos para a secagem dos filmes, 60 e 300 minutos, para cada camada depositada.

O reator de radiação UVC contém uma lâmpada tubular de luz Osram ($100 < \lambda < 290$ nm), com irradiância espectral de $2,74 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, posicionada horizontalmente na parte superior da caixa, para melhor aproveitamento dos fótons emitidos. A distância entre as amostras e a lâmpada foi fixada em 10 cm, conforme Fig. 12. A caixa usada serve para evitar a perda de fótons emitidos e para proteção dos usuários da fonte de radiação UVC.

Figura 12 – Representação ilustrativa do reator de luz UVC.



Fonte: Do próprio autor.

4.3 Caracterização dos filmes

4.3.1 Caracterização química e morfológica

Para análise da morfologia superficial das amostras de rocha sem e com deposição de filmes foi realizada avaliação por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram realizadas utilizando o equipamento Tabletop Microscope TM3000 da marca Hitachi e as imagens foram coletadas de elétrons retroespalhados.

A técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) possibilita, a partir da emissão de raios X característico, a análise qualitativa e semiquantitativa da composição química da amostra. A análise foi realizada por meio de um dispositivo específico do microscópio eletrônico de varredura de bancada marca Hitachi modelo TM3000 com detector de EDS Bruker Quantax acoplado.

Para determinar a rugosidade superficial dos filmes e da amostra padrão utilizou-se um perfilômetro ótico 3D Marca ZYGO's ZeGage.

4.4 Caracterização da absorção de água e molhabilidade dos filmes

4.4.1 Absorção de água por capilaridade

Para esse ensaio foram preparadas amostras da rocha mármore branco nacional com dimensões de 4 x 7 x 3 cm, conforme Fig. 13. As amostras foram recobertas pelo filme à base de titânio, seguindo o proposto na Tab.2. Foram utilizadas, também, amostras de rocha sem filme como recebida e amostras sem filme aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30 minutos.

Figura 13 – Amostras da rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300', para ensaio de absorção de água por capilaridade antes de pintar as laterais.



Fonte: Do próprio autor.

As faces laterais foram pintadas com esmalte cosmético preto com o objetivo isolar as faces laterais criando uma barreira mecânica e garantindo que as amostras absorvam água apenas pela face tratada com filme, que ficará em contato direto e constante com a água, conforme apresentado na Fig. 14.

Figura 14 - Amostras da rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300', para ensaio de absorção de água por capilaridade, após pintar as laterais.



Fonte: Do próprio autor.

Após a secagem do esmalte as amostras foram acondicionadas em recipiente plástico sobre papel tipo “filtro” e em contato com água deionizada com a face tratada voltada para baixo, como mostrado na Fig. 15. O nível de água no recipiente foi mantido constante 5 ± 1 mm acima da face inferior. O recipiente foi mantido fechado e era aberto somente para a pesagem das amostras.

Figura 15 - Ensaio de absorção de água por capilaridade das amostras da rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300'.



Fonte: Do próprio autor.

As laterais das amostras eram secas antes da pesagem e, após a pesagem, as amostras eram recolocadas no recipiente com água em um ângulo de aproximadamente 45° para evitar a formação de bolhas de ar na face da amostra em contato com a água. Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança semi analítica marca Shimadzu, modelo BL320H, com precisão de 0,001 g, conforme ilustrado na Fig. 16.

Figura 16 - Balança semi analítica usada em teste de absorção de água por capilaridade.



Fonte: Do próprio autor.

Os materiais porosos, que apresentam rápida absorção de água, devem ser pesados em intervalos de tempo menores no primeiro dia e a constância de pesagens deve ser mantida a cada dia até atingir a diferença de 1% de massa após duas pesagens sucessivas. Os tempos de pesagem adotados foram baseados na Norma EN 1925:1990 [76] (1', 3', 5', 10', 15', 30', 60', 90', 480', 1440', 2880', 4320', 5760', 7200', 8640', 10080', 11520', 12960', 14440' e 15840'). Para aplicação nos estudos foram utilizados os dados coletados até 11 dias (15840') até todas as amostras atingirem massa constante com diferença de até 1% após duas pesagens sucessivas.

Ensaio com amostras sem filme aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30 minutos foram utilizados como parâmetro de comparação de absorção de água por capilaridade das amostras com filme aquecidas em mufla. Estes ensaios

duraram 24 h e os tempos de pesagem foram 1', 3', 5', 10', 15', 30', 60', 90', 480' e 1440'.

Para análise da quantidade de água absorvida foi usada a Eq. 13:

$$Q_i = \frac{(M_i - M_0)}{A} \quad (15)$$

Onde:

Q_i = quantidade de água absorvida (g/cm²)

M_0 = massa da amostra seca (g)

M_i = massa no tempo t_i (g)

A = área da base imersa (cm²)

O resultado Q_i da aplicação dessa equação é o aumento de massa em relação à água absorvida por capilaridade, através da superfície úmida. Quanto menor for o valor do coeficiente de absorção de água por capilaridade, menor é a velocidade de absorção.

4.4.2 Ângulo de contato

Foram realizadas medidas de ângulo de contato nas amostras de mármore branco nacional como recebido e com filmes. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, por meio do emprego de um medidor de ângulo de contato portátil SEO, modelo Phoenix-i. Antes das medições, realizadas sob irradiação de luz branca, as amostras foram levadas ao reator fotocatalítico e mantidas por 60 minutos sob luz UVA. Após esse período foram mantidas em câmara escura até o início dos ensaios, conforme metodologia aplicada por Quagliarini et al. [77] em seus estudos.

Foi utilizado o método da gota séssil, mediante gota de 5 µL de água deionizada depositada na superfície da amostra com o auxílio de uma micropipeta. As medidas foram determinadas pela média dos ângulos direito e esquerdo de gotas captadas por uma câmera digital e calculadas automaticamente pelo software Surfaceware.

4.5 Atividade fotocatalítica dos filmes sob irradiação UVA

As amostras foram manchadas com solução aquosa do corante azul de metileno com concentração de 20 mg. L^{-1} (ABNT NBR-10235) [78] para posterior avaliação fotocatalítica dos filmes. Foram gotejadas cinco gotas de corante sobrepostas em cada uma das amostras, e aguardou-se 20 h até a secagem do líquido e impregnação do corante sobre a superfície. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Para realização dos testes fotocatalíticos foi utilizado o reator desenvolvido anteriormente pelo grupo de pesquisa, que consiste em uma caixa revestida internamente de material reflexivo, contendo duas lâmpadas tubulares de luz negra posicionadas paralelamente na posição horizontal, para melhor aproveitamento dos fótons. A distância entre as amostras e as lâmpadas foi fixada em 25 cm, conforme Fig. 17.

Figura 17 – Representação esquemática do reator fotocatalítico.

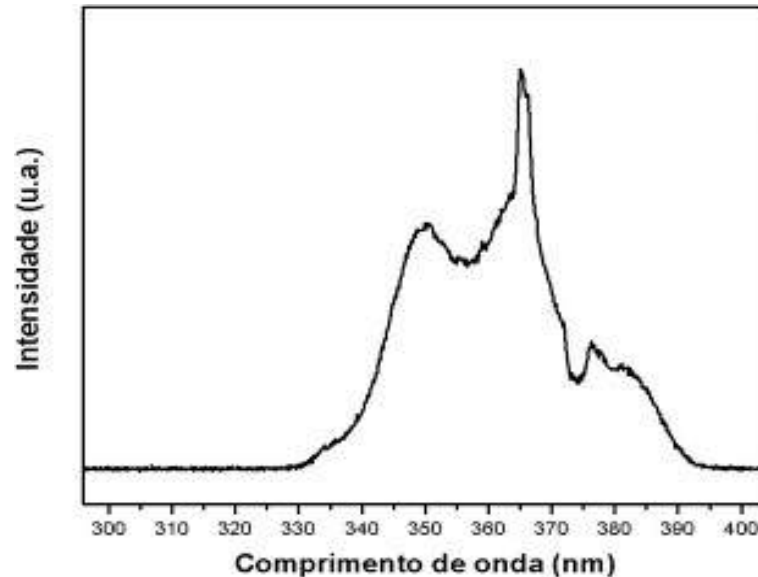


Fonte: Do próprio autor.

As lâmpadas tubulares de luz negra (Sankyo Denki CO., LTD) têm potência nominal de 15 W, $\lambda = 352 \text{ nm}$ e irradiância espectral de $3,85 \text{ mW.cm}^{-2}$. O comprimento de ondas emitido pelas lâmpadas UVA foi verificado por meio de um

espectrofotômetro ThorLabs, modelo CCS200. O espectro eletromagnético das lâmpadas utilizadas para os ensaios está apresentado na Fig. 18.

Figura 18 – Espectro eletromagnético da lâmpada de radiação UV Sankyo Denki – BLB.



Fonte: referência 25.

Para avaliar a descoloração das manchas, as amostras foram expostas à luz UVA por um período total de 60 horas, dividido em dois períodos de 5 horas para degradação rápida, seguidos de cinco períodos de 10 horas cada, para degradação lenta. Para manutenção da umidade relativa do ar foram colocados dois recipientes com água dentro do reator.

4.5.1 Análise colorimétrica em amostras após exposição à luz UVA

A descoloração foi avaliada com o uso de um colorímetro da marca Delta Color, modelo Colorium com geometria 45/0° e faixa de medição visível de 400 a 700 nm e com o auxílio do software Lab7 software Colorimetria, para compilar todos os dados gerados.

Foram realizadas leituras de cor das amostras em todos os momentos experimentais, como apresentado anteriormente na Tab. 2. O comportamento fotocatalítico das amostras foi avaliado através da variação de cor apresentada

entre o filme não manchado e o filme manchado, após o final do ciclo de exposição à luz UVA, utilizando-se os índices calculados ΔE com base nos índices colorimétricos medidos e convertidos a valores numéricos através do software.

Para avaliação qualitativa da degradação das manchas depositadas sobre as amostras, foram analisados os dados numéricos de ΔL^* e ΔC^* aplicados no gráfico do espaço colorimétrico CIEL^{*}C^{*}h^{*} e os resultados de ΔE confrontados com a norma DIN, da Tab. 1. Para esta avaliação foram usadas também as imagens fotográficas das amostras manchadas antes e depois dos ensaios realizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterizar os filmes à base de titânio aplicados sobre o mármore branco nacional foram utilizadas abordagens qualitativas e quantitativas, as quais estão descritas a seguir.

5.1 Alteração de padrão de cor do substrato decorrente do aquecimento

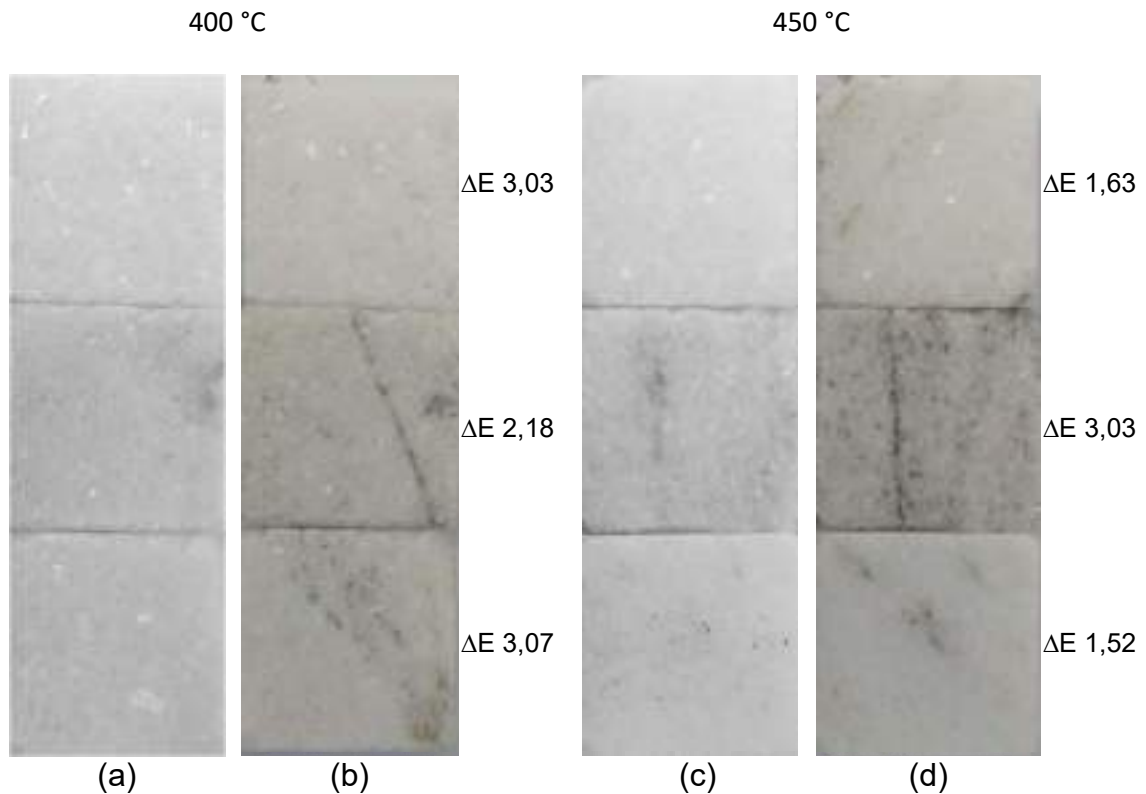
Conforme mencionado, o mármore branco nacional foi utilizado como substrato. As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos em mufla foram de 400 e 450 °C e o tempo de permanência foi de 30 minutos. Nos testes utilizando luz UVC, o tempo de permanência foi de 60 e de 300 minutos, a cada camada.

Nas imagens da Fig. 19 estão apresentadas as superfícies das amostras sem filme, aquecidas por 30 minutos em forno mufla a 400 e 450 °C, respectivamente. Observa-se leve alteração do padrão estético, com aumento na quantidade de pontos acinzentados. Esse fenômeno ocorre com mais intensidade nos granitos, que têm uma composição química mais diversa devido à sua formação de origem magmática e composição mineralógica, definida pela associação de quartzo, feldspato, mica e anfíbolos [79].

Para verificação de alteração do padrão colorimétrico foram realizadas leituras de cor das amostras antes e depois da exposição ao calor e, a partir dos valores numéricos medidos, foram calculados os valores de ΔE de cada amostra.

Estes valores confirmam a alteração colorimétrica em “distinguível” e “facilmente distinguível” a olho nu, conforme Norma DIN 6174 (1979) [74]. Entretanto, esse fator de alteração colorimétrica é aceitável para os padrões exigidos para manutenção e restauração de superfícies históricas ou monumentais, que é $\Delta E=5$ [80].

Figura 19 –Análise de alteração de padrão de cores da superfície de amostras de rocha mármore branco nacional como recebido, após aquecimento em mufla por 30'. (a) 400 °C antes do aquecimento; (b) 400 °C após aquecimento; (c) 450 °C antes do aquecimento; (d) 450 °C após aquecimento.



Fonte: Do próprio autor.

Segundo Lin et al. [81] apud Costa et al. [82] algumas rochas metamórficas podem mudar de cor quando aquecidas a 300 °C, tomando coloração rósea e escurecendo gradualmente conforme o aumento da temperatura, chegando ao tom vermelho-marrom a 600 °C. Essa alteração de cor é explicada pela presença de pequenas quantidades de óxido de ferro, hidróxido ou óxido de ferro hidratado. As rochas sedimentares carbonáticas também podem apresentar alterações de cor com o aumento de temperatura.

Estudos realizados por Beck et al. [83] avaliaram in situ o estado de degradação da rocha após exposição ao calor, em caso de incêndio, e relacionaram o estado de dano a parâmetros colorimétricos, com o objetivo de utilizar tal metodologia na restauração de patrimônio histórico. Para tal estudo, utilizaram calcário branco (tufo) aquecido em temperaturas entre 100 e 900 °C, com duração de 180 minutos para cada temperatura, seguido de resfriamento lento. Observaram

que na faixa de 200 a 300 °C as mudanças colorimétricas são pequenas e que a partir de 300 °C as rochas tiveram o padrão de cor alterado para tom castanho com escurecimento crescente conforme elevação da temperatura. A 700 °C a tonalidade se alterou para tons avermelhados que clareiam conforme a temperatura aumenta. Esse escurecimento foi explicado pela transformação da calcita, que se torna mais escura entre 300 e 600°C. Observaram ainda que a partir de 400°C ocorre dano progressivo à rocha.

Este dano estrutural também foi observado por Sassoni et al. [84] ao submeterem amostras de mármore carrara a aquecimento em mufla a 400 °C por 1 hora com o objetivo de obter amostras com envelhecimento acelerado para simulação de patrimônio histórico. As rochas, após aquecimento, apresentaram microfissuras intergranulares e maior porosidade.

5.2 Aspectos qualitativos e morfológicos superficiais dos filmes autolimpantes

Nesta etapa, estudou-se como a aplicação do filme poderia alterar as características visuais da rocha.

5.2.1 Avaliação colorimétrica dos filmes

Para avaliação de alteração de padrões estéticos e colorimétricos das amostras após a aplicação do filme, foram realizadas avaliações colorimétricas do parâmetro ΔE , e comparados aos dados da Tab. 1. É esperado que com o aquecimento as rochas sofram alteração colorimétrica, devido à oxidação dos elementos que a compõem.

As rochas, por serem materiais naturais e de formação mineralógica, apresentam tonalidades diferentes e, algumas vezes, veios que são distintos de uma para a outra. Na Fig. 20 é possível notar tonalidades mais escurecidas internas da rocha, porém o aspecto da superfície é claro e refletivo. Essa amostra não

recebeu deposição de filme nem passou por aquecimento estando, portanto, no estado como recebido.

Figura 20 – Amostra de rocha mármore branco nacional como recebida.



Fonte: Do próprio autor.

Todas as amostras da Fig. 21 apresentaram nítida variação dos índices colorimétricos decorrente do processo de aquecimento. O alto valor de variação apresentado pelo filme bicamada 400 °C (Fig. 20a) é decorrente de sua composição mineralógica. Os valores dos índices colorimétricos calculados das demais amostras apresentadas estão dentro de padrões aceitáveis para aplicação em patrimônio histórico [80].

Figura 21 - Alteração do padrão de cores da superfície das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30'. (a) bicamada 400 °C; (b) tricamada 400 °C; (c) bicamada 450 °C; (d) tricamada 450 °C.



(a) ΔE 6,62



(b) ΔE 3,85



(c) ΔE 2,55



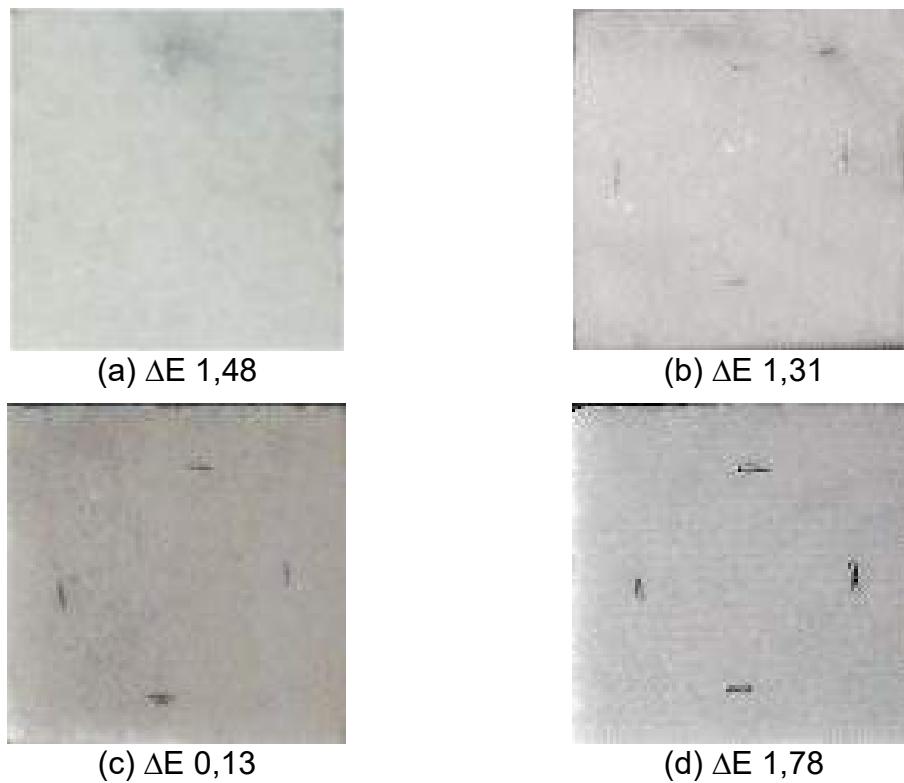
(d) ΔE 3,70

Fonte: Do próprio autor.

As amostras que foram submetidas à luz UVC, Fig. 22, apresentam padrão estético muito próximo ao da amostra apresentada na Fig. 20. Contudo, observou-se a olho nu que a superfície destas amostras é mais opaca, fato justificado em decorrência da deposição do filme.

Em seus estudos sobre preservação de rochas do patrimônio histórico, utilizando tratamento autolimpante fotoinduzido, Gofredo et al. [75] apresentaram resultados de avaliação colorimétrica de $\Delta E = 2,36$ após a aplicação do filme de TiO_2 sobre amostras de mármore Travertino.

Figura 22 - Alteração do padrão de cores da superfície das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC. (a) bicamada 60'; (b) tricamada 60'; (c) bicamada 300'; (d) tricamada 300'.



Fonte: Do próprio autor.

Na avaliação colorimétrica das amostras submetidas à luz UVC, com base nos índices de ΔE das amostras, e relacionando-os com a Tab. 1, nota-se que a exposição das rochas à luz UVC não altera significativamente o padrão estético nem colorimétrico, exceção feita ao filme tricamada exposto por 300 minutos à luz UVC, mostrado na Fig. 22d.

Os valores de ΔE apresentados pelas amostras submetidas à luz UVC são inferiores aos observados para as amostras tratadas em mufla. Este resultado mostra que a luz UVC não altera significativamente os padrões estéticos da rocha. Contudo, os valores de ΔE sugerem que o filme depositado altera o resultado colorimétrico.

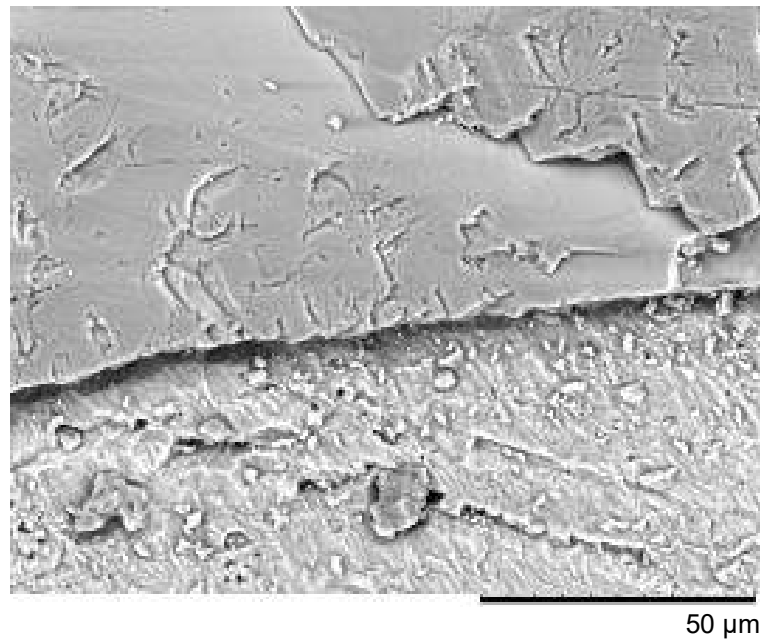
Bergamonti et al. [55] em sua pesquisa sobre revestimentos autolimpantes fotocatalíticos de TiO_2 sobre rocha carbonática observaram que os filmes não alteraram as características colorimétricas das rochas, e os índices de ΔE medidos são considerados não perceptíveis a olho nu.

Apesar das alterações colorimétricas da rocha em função dos processos de deposição de filmes, os tratamentos não alteraram significativamente os padrões colorimétricos e estéticos. Estas características se mostram aceitáveis também na proteção e manutenção de patrimônio histórico, considerando-se que esta aplicação é a mais restritiva, no que se refere a alterações do padrão estético original do material tratado.

5.2.2 Análises químicas e morfológicas dos filmes

Na Fig. 23 está apresentada a superfície do mármore branco nacional como recebido. Observa-se o aspecto laminar, característico de rochas polidas.

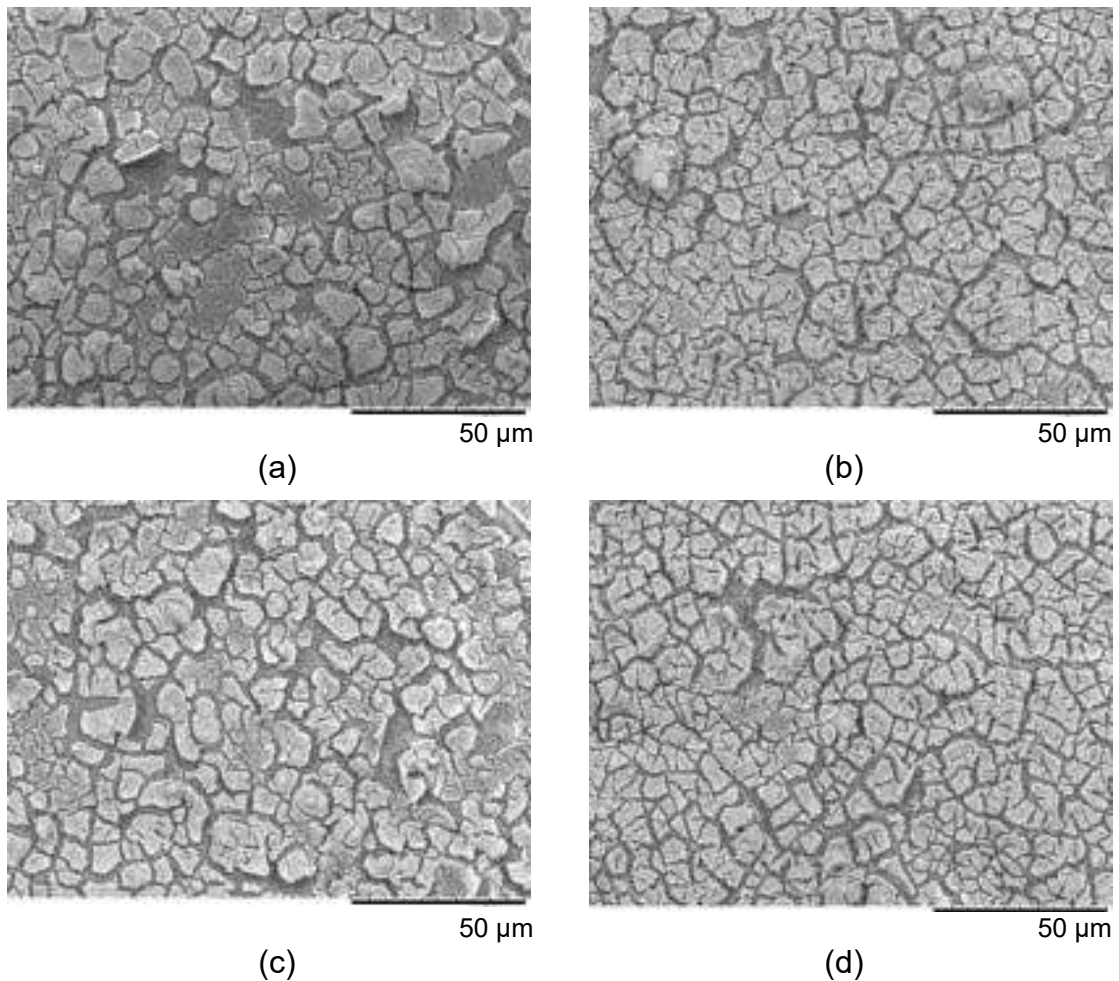
Figura 23 – Imagem obtida por MEV da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido.



Fonte: Do próprio autor.

As superfícies das amostras que passaram por aquecimento em mufla, e das amostras que foram expostas à luz UVC, estão apresentadas nas Fig. 24 e 25, respectivamente. Observam-se trincas e o aspecto craquelado dessas superfícies.

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30'. (a) bicamada 400 °C; (b) tricamada 400 °C; (c) bicamada 450 °C; (d) tricamada 450 °C.

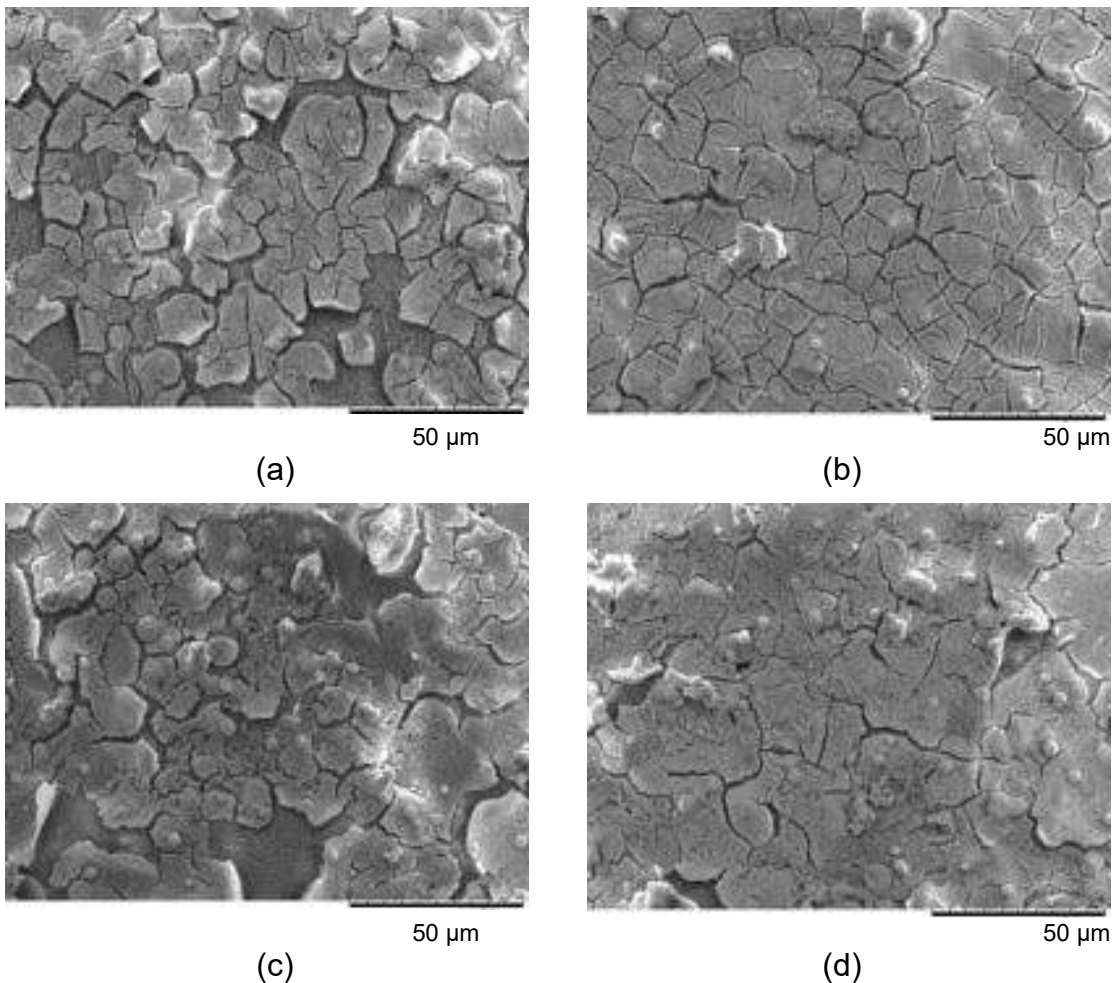


Fonte: Do próprio autor.

As amostras da Fig. 24, tratadas termicamente 400 e 450 °C, bem como as amostras da Fig. 25, tratadas em luz UV, apresentam superfícies de aspecto craquelado, sendo que as amostras tratadas em mufla apresentam partículas menores e mais trincas que as tratadas em luz UV.

A análise das amostras quanto ao número de camadas permite verificar que as amostras bicamada (Fig. 24a, 24c, 25a e 25c), independente do procedimento experimental, apresentam superfícies menos uniformes em comparação com as amostras tricamada (Fig. 24b, 24d, 25b e 25d).

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC. (a) bicamada 60'; (b) tricamada 60'; (c) bicamada 300'; (d) tricamada 300'.



Fonte: Do próprio autor.

Gofredo et al. [75] observaram trincas sobre a superfície das amostras e sugeriram que essas trincas podem estar relacionadas à quantidade de TiO_2 depositado e, conseqüentemente, à espessura do revestimento.

A formação de trincas pode também estar associada à rugosidade da superfície do substrato e à não homogeneidade da solução. Devido à rugosidade da superfície do substrato, solução de TiO_2 é retida em maior quantidade apresentando maior deposição de cristalitos e maior espessura de filme.

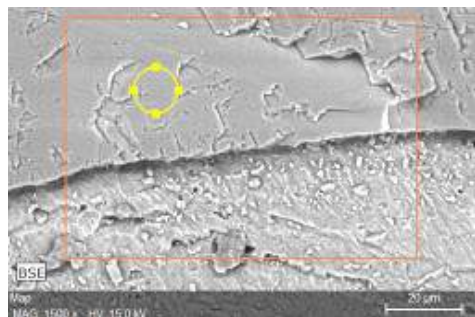
Quagliarini et al. [85] simularam o efeito de revestimentos de TiO_2 sobre rochas de patrimônio histórico. Observaram a formação de trincas e sugeriram que a espessura do revestimento era elevada. Os autores descartaram que a ocorrência de trincas estivesse relacionada ao tipo de tratamento adotado, pois o processo não utiliza calor nem secagem acelerada. Sugeriram que a formação de trincas e

fissuras pode estar ligada à rugosidade, pois a rugosidade do substrato pode promover a retenção da solução na superfície e limitar sua absorção formando camadas mais espessas em certas regiões mais rugosas.

Contudo, neste estudo, os filmes em que o procedimento experimental adotado foi a luz UVC, Fig. 25, as superfícies apresentam aspecto mais uniforme, e indicam a possível relação do calor no aumento de trincas na superfície dos filmes. Quando aquecidos em mufla, os filmes apresentam trincas com aparência mais larga e profunda, e em maiores quantidades que os filmes submetidos à luz UVC.

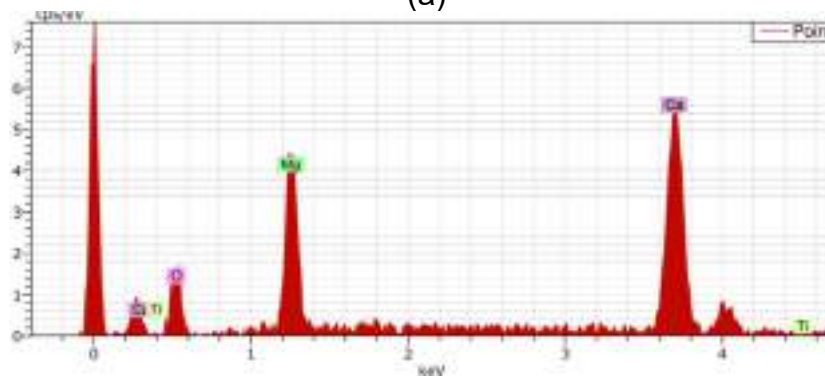
A amostra sem filme, como recebida, bem como as amostras bicamada e tricamada foram submetidas à análise química de microrregiões por energia dispersiva. Foram encontrados os elementos Ca, O e Mg, componentes das rochas, como mostra a Fig. 26, e Ti, referente ao revestimento aplicado, como mostrado nas Fig. 27 e 28 das amostras bicamada e tricamada aquecidas em mufla e Fig. 29 e 30 das amostras submetidas à luz UVC. As análises foram realizadas na área marcada com o círculo em amarelo.

Figura 26 – Imagem de MEV e espectro de EDS da amostra de rocha mármore branco nacional como recebida. (a) imagem; (b) espectro de EDS;



20 µm

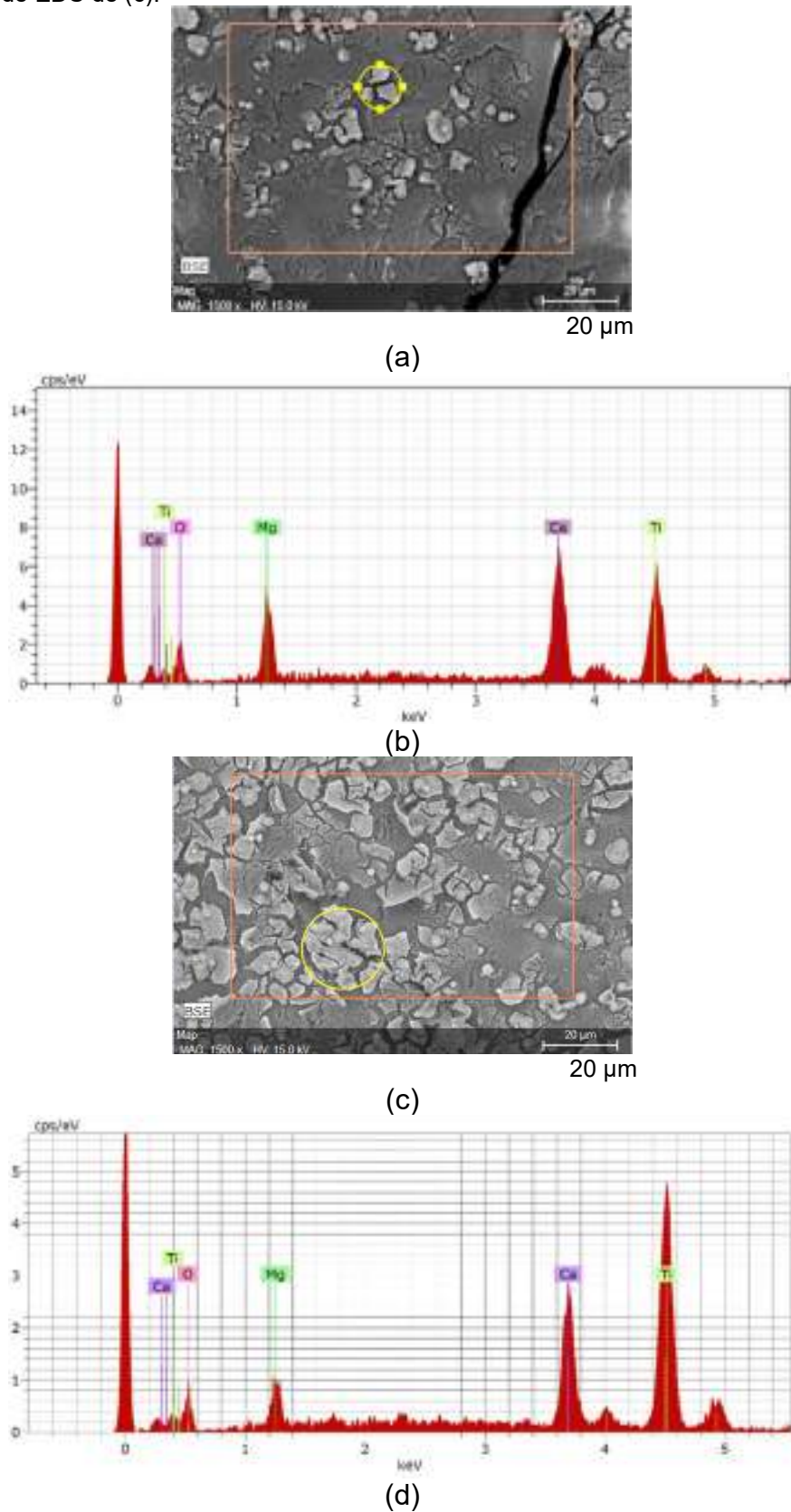
(a)



(b)

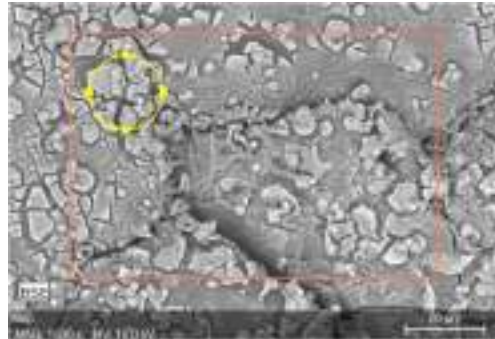
Fonte: Do próprio autor.

Figura 27 – Imagens de MEV e espectros de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla 400 °C por 30'. (a) imagem da amostra com filme bicamada; (b) espectro de EDS de (a); (c) imagem da amostra com filme tricamada; (d) espectro de EDS de (c).



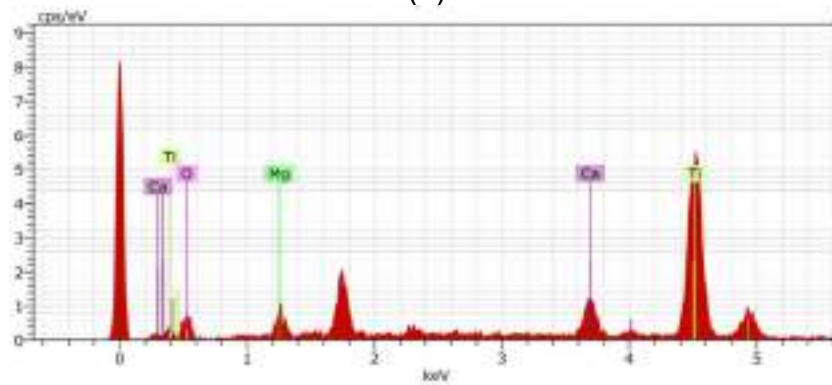
Fonte: Do próprio autor.

Figura 28 – Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla 450 °C por 30'. (a) imagem da amostra com filme bicamada; (b) espectro de EDS de (a); (c) imagem da amostra com filme tricamada; (d) espectro de EDS de (c).

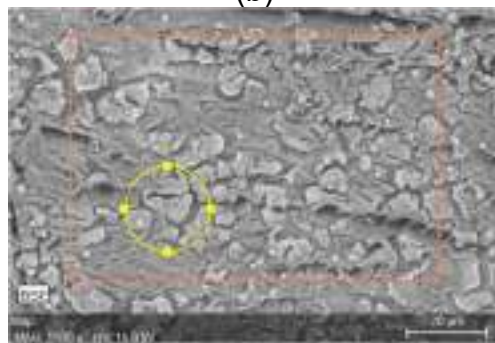


20 μm

(a)

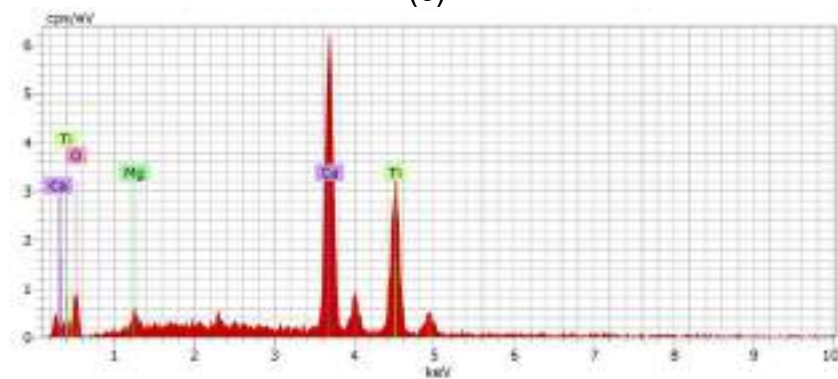


(b)



20 μm

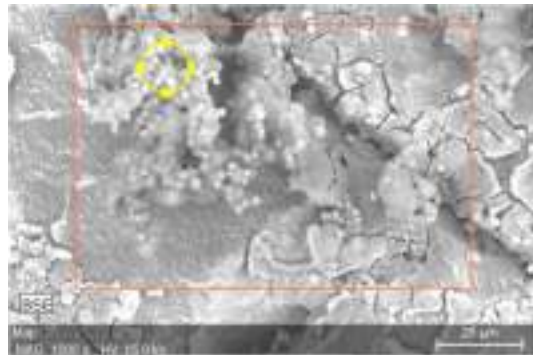
(c)



(d)

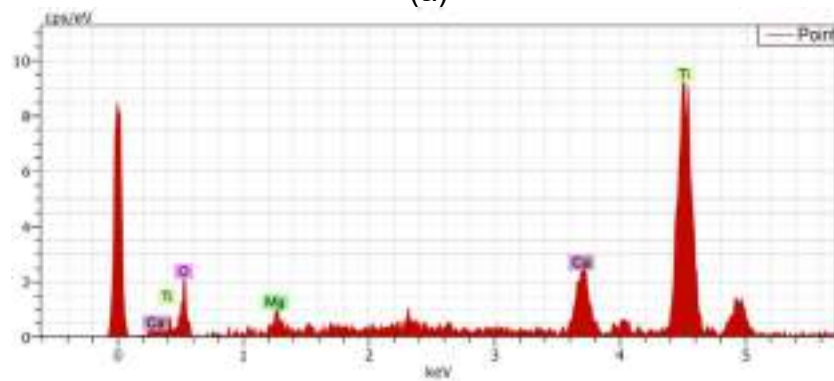
Fonte: Do próprio autor.

Figura 29 – Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 60'. (a) imagem da amostra com filme bicamada; (b) espectro de EDS de (a); (c) imagem da amostra com filme tricamada; (d) espectro de EDS de (c).

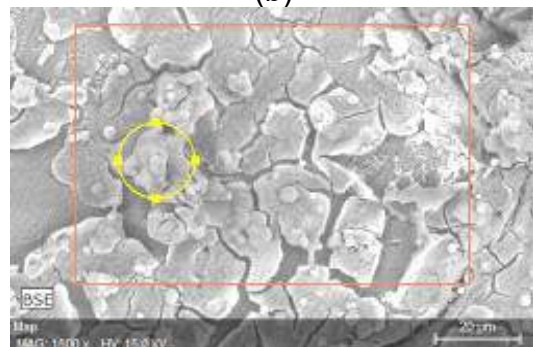


20 μm

(a)

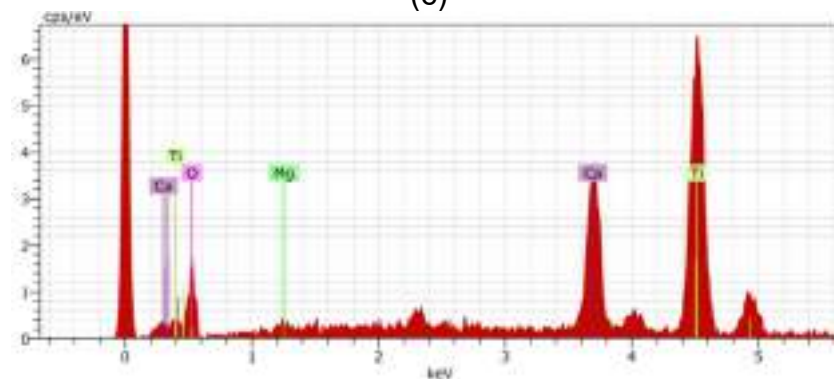


(b)



20 μm

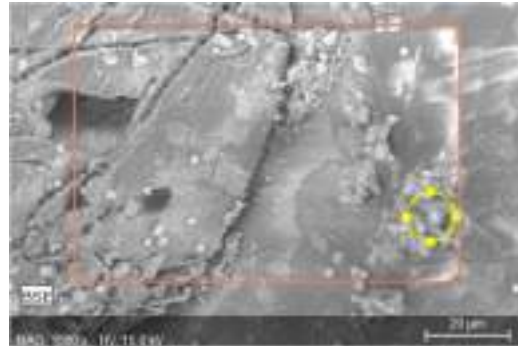
(c)



(d)

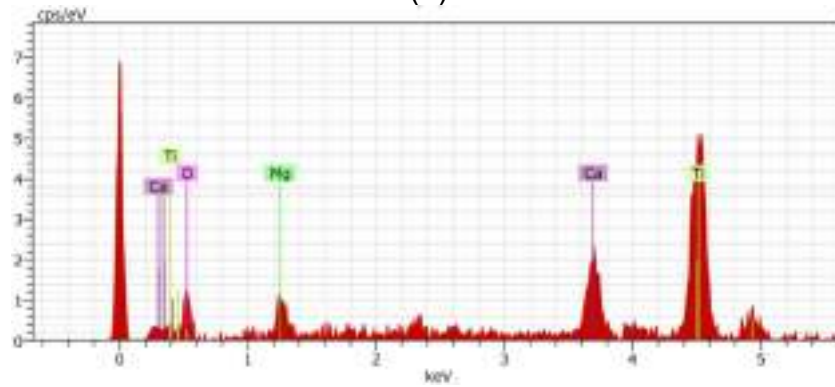
Fonte: Do próprio autor.

Figura 30 – Imagens de MEV e espectro de EDS das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 300'. (a) imagem da amostra com filme bicamada; (b) espectro de EDS de (a); (c) imagem da amostra com filme tricamada; (d) espectro de EDS de (c).

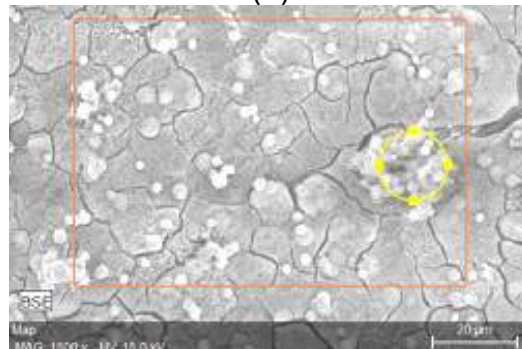


20 μm

(a)

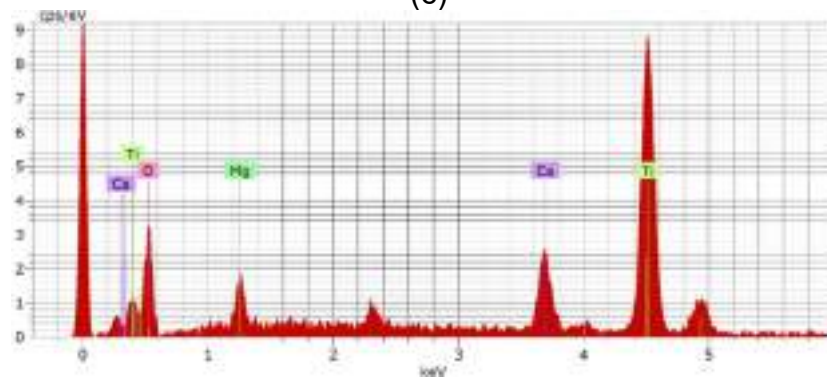


(b)



20 μm

(c)

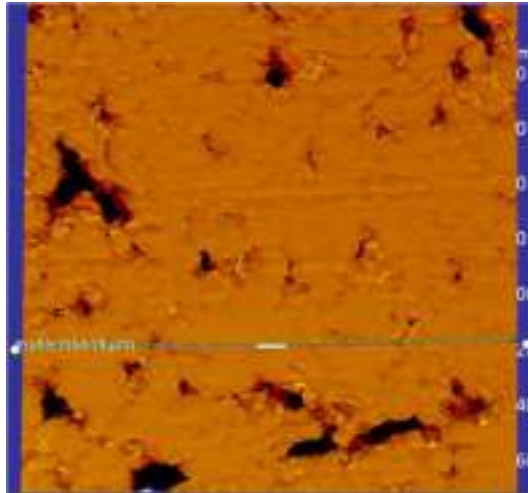


(d)

Fonte: Do próprio autor.

Na Fig. 31 está apresentada a imagem da superfície da amostra como recebida, e o respectivo perfil de rugosidade. Nas Fig. 32 e 33, estão apresentados os resultados para as amostras bicamada e tricamada aquecidas, e na Fig. 34 e 35 estão apresentados os resultados para as amostras bicamada e tricamada submetidas à luz UVC. A aplicação do revestimento aumentou a rugosidade da superfície em todos os casos, sendo que os filmes tratados em luz UVC apresentaram maiores valores que os tratados em mufla.

Figura 31 – Imagem e valor de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido. (a) imagem; (b) gráfico de rugosidade.



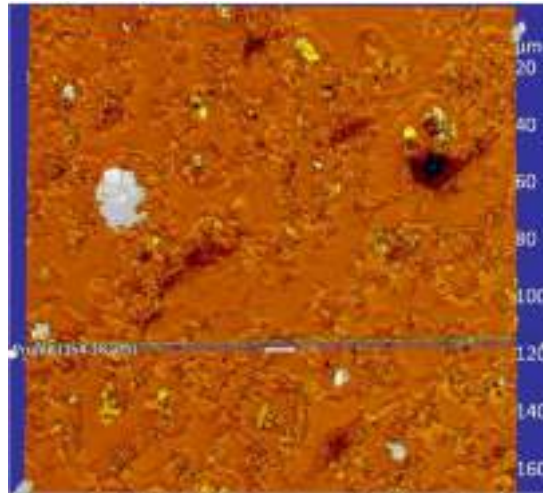
(a)



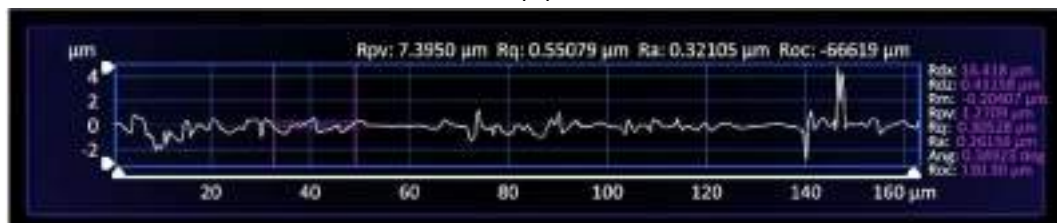
(b)

Fonte: Do próprio autor.

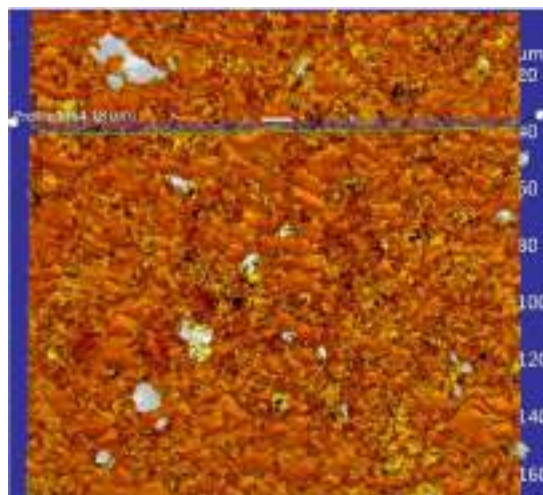
Figura 32 – Imagens e valores de rugosidades em μm obtidas por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $30'$. (a) imagem da superfície da amostra com filme bicamada; (b) gráfico de rugosidade; (c) imagem da superfície da amostra com filme tricamada; (d) gráfico de rugosidade.



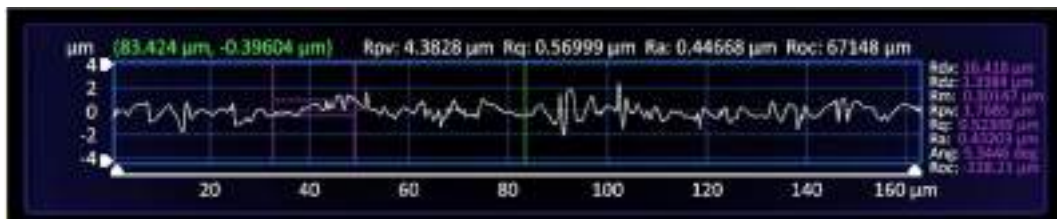
(a)



(b)



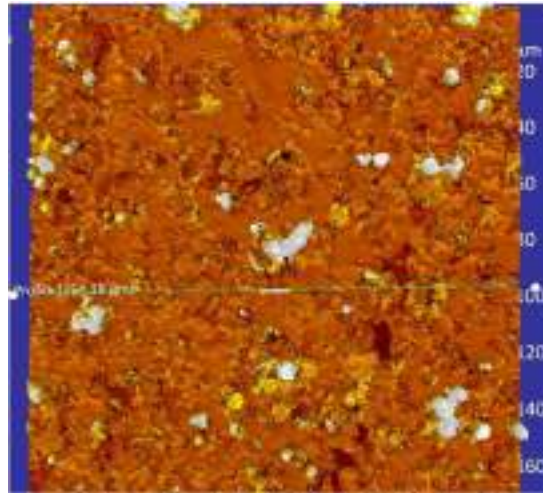
(c)



(d)

Fonte: Do próprio autor.

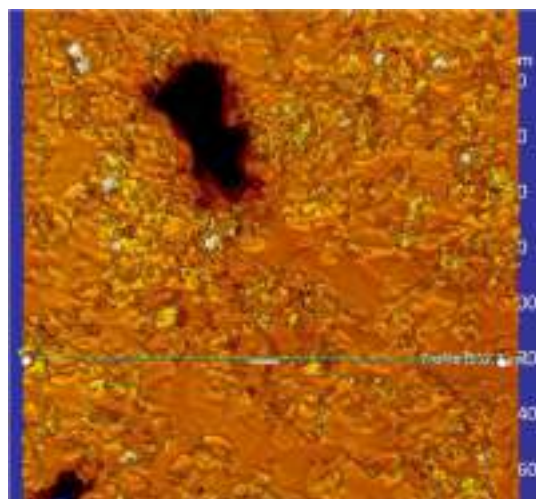
Figura 33 – Imagens e valores de rugosidades em μm obtidas por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $30'$. (a) imagem da superfície da amostra com filme bicamada; (b) gráfico de rugosidade; (c) imagem da superfície da amostra com filme tricamada; (d) gráfico de rugosidade.



(a)



(b)



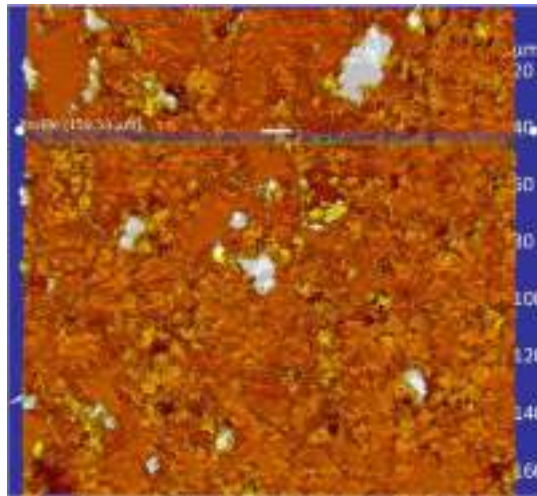
(c)



(d)

Fonte: Do próprio autor.

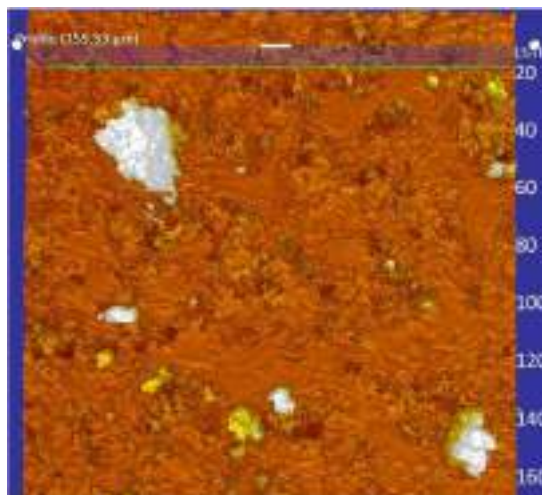
Figura 34 – Imagens e valores de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 60'. (a) imagem da superfície da amostra com filme bicamada; (b) gráfico de rugosidade; (c) imagem da superfície da amostra com filme tricamada; (d) gráfico de rugosidade.



(a)



(b)



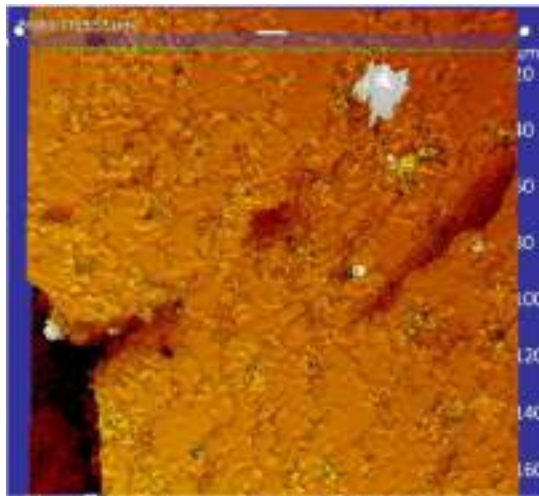
(c)



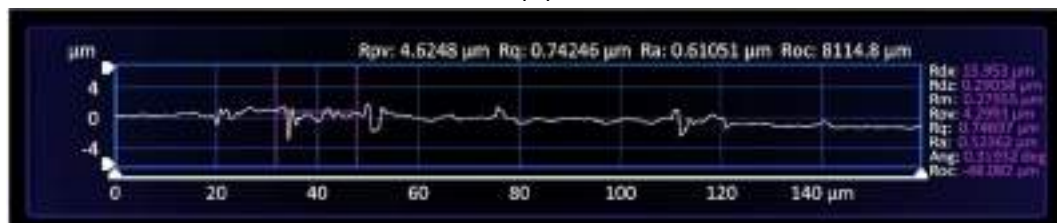
(d)

Fonte: Do próprio autor.

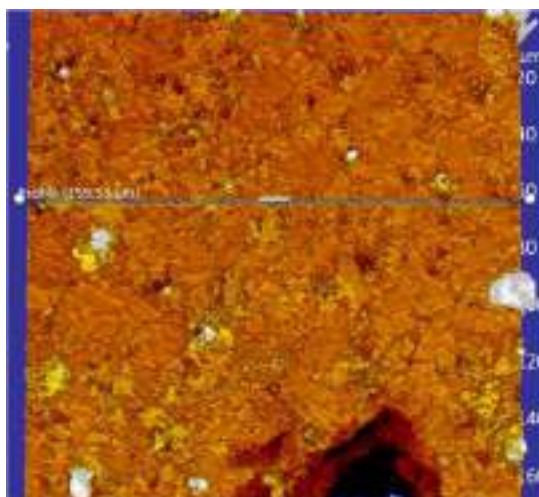
Figura 35 – Imagens e valores de rugosidades em μm obtida por perfilômetro ótico 3D das amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas à luz UVC por 300'. (a) imagem da superfície da amostra com filme bicamada; (b) gráfico de rugosidade; (c) imagem da superfície da amostra com filme tricamada; (d) gráfico de rugosidade.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Do próprio autor.

5.3 Molhabilidade e absorção de água por capilaridade

5.3.1 Ensaio de absorção de água por capilaridade

Os ensaios de absorção de água por capilaridade foram realizados seguindo os intervalos de tempo estabelecidos na Norma EN 1925:1990 [76] para os cálculos de Q_i (g/cm^2), que é a quantidade de água absorvida em um intervalo de tempo (s) experimental analisado, conforme Eq. 13 apresentada anteriormente. Com os dados do ensaio de absorção de água por capilaridade foi possível traçar as curvas de absorção capilar rápida e lenta, em função da raiz quadrada do tempo (s).

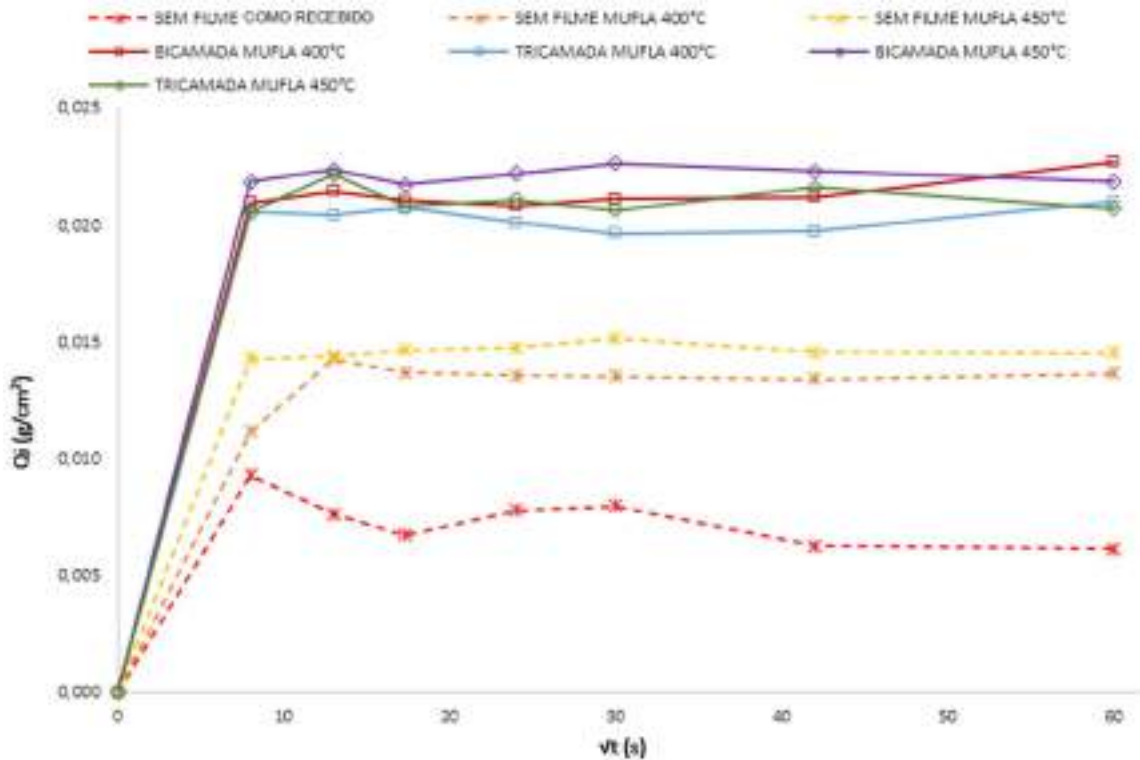
Os dados analisados no intervalo de tempo entre o momento inicial e 60 minutos definem a absorção rápida, como demonstrado nas Fig. 36 e 37.

Na Fig. 36 está apresentado o gráfico dos valores de Q_i vs. $\sqrt{t}(s)$, para as amostras com filme que foram aquecidas em mufla, para a amostra sem filme como recebida, e para as amostras sem filme aquecidas em mufla.

A velocidade de absorção de água da amostra sem filme como recebida foi baixa se comparada à das amostras aquecidas em mufla, com ou sem filme

As amostras com filme apresentaram rápida absorção de água no primeiro minuto, já as amostras sem filme aquecidas em mufla também apresentaram absorção de água, porém a uma menor velocidade, o que sugere que o tratamento térmico causa modificações na estrutura das rochas, que alteram a absorção de água.

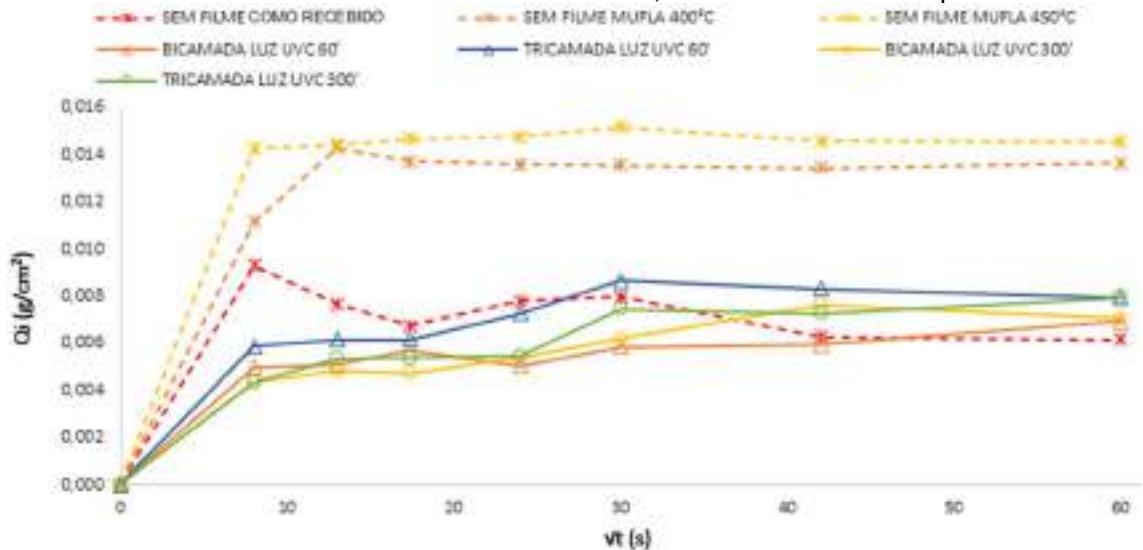
Figura 36 – Gráfico de Q_i (g/cm^2) vs. $\sqrt[3]{t}(s)$ para absorção rápida, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30'.



Fonte: Do próprio autor.

Na Fig. 37 está apresentado o gráfico dos valores de Q_i vs. $\sqrt[3]{t}(s)$, para as amostras com filme que foram tratadas em luz UVC, da amostra sem filme como recebida e das amostras sem filme aquecidas em mufla.

Figura 37 – Gráfico de Q_i (g/cm^2) vs. $\sqrt[3]{t}(s)$ para absorção rápida, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebida e com filmes, submetidas à luz UVC por 60' e 300'.

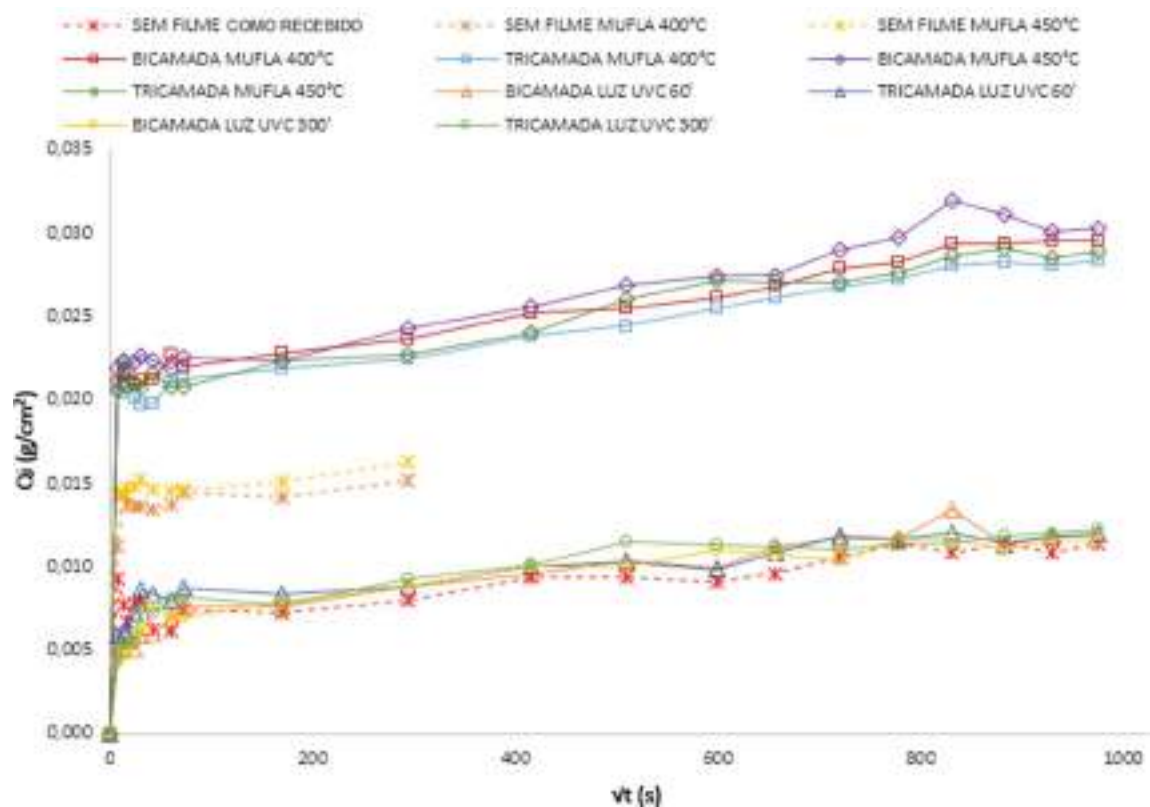


Fonte: Do próprio autor.

As amostras que foram submetidas à luz UVC apresentam baixa velocidade de absorção de água, comportamento muito próximo ao apresentado pela amostra sem filme como recebida. A velocidade de absorção de água por capilaridade das amostras sem filme aquecidas em mufla foi maior comparada aos dados das amostras submetidas à luz UVC e sem filme, como recebida.

A Fig. 38 apresenta o gráfico com valores de $Q_i/\sqrt{t}(s)$ nos momentos inicial (0 h) até 11 dias para todas as amostras e momentos inicial (0 h) até 1 dia para as amostras sem filme aquecidas em mufla.

Figura 38 – Gráfico de Q_i (g/cm^2) vs. $\sqrt{t}(s)$ para absorção lenta, das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes, aquecidas em mufla a 400 e 450 °C por 30' e submetidas à luz UVC por 60' e 300'.



Fonte: Do próprio autor.

Nota-se que o comportamento de absorção de água para as amostras de cada grupo se assemelha. A amostra sem filme como recebida apresenta quantidade de absorção de água próximo ao das amostras que foram submetidas

à luz UVC, já as amostras sem filme aquecidas em mufla absorveram menos água que as amostras com filme que foram aquecidas em mufla.

Mesmo havendo certa diferença na quantidade de água absorvida inicialmente, no primeiro minuto, e na estabilização de água absorvida ao longo do tempo do ensaio, as amostras de forma geral apresentaram comportamentos próximos entre si, dentro de cada grupo (tratados em mufla ou luz UVC).

No ensaio de absorção de água por capilaridade efetuado por Quagliarini et al. [77] os resultados indicaram não haver diferença significativa entre as três amostras estudadas. Inicialmente, a amostra monocamada apresentou comportamento próximo ao da amostra não tratada, enquanto a amostra tricamada, que absorveu menor quantidade de água inicialmente, ao final do ensaio foi a que absorveu maior quantidade de água, apresentando absorção mais acentuada que as demais. Os autores sugeriram que revestimentos à base de titânio não alteraram as características de absorção de água e que, portanto, podem ser indicados no tratamento de rochas calcárias do patrimônio histórico.

Bergamonti et al. [55] realizaram ensaios de absorção de água por capilaridade e observaram que amostras com filme apresentaram menores índices de Q_i em comparação às não tratadas. O gráfico de Q_i vs. $\sqrt[2]{t}(s)$ plotado para o mármore Carrara e os seus valores se aproximam aos dados levantados neste estudo para as amostras mármore branco nacional tratadas em luz UVC.

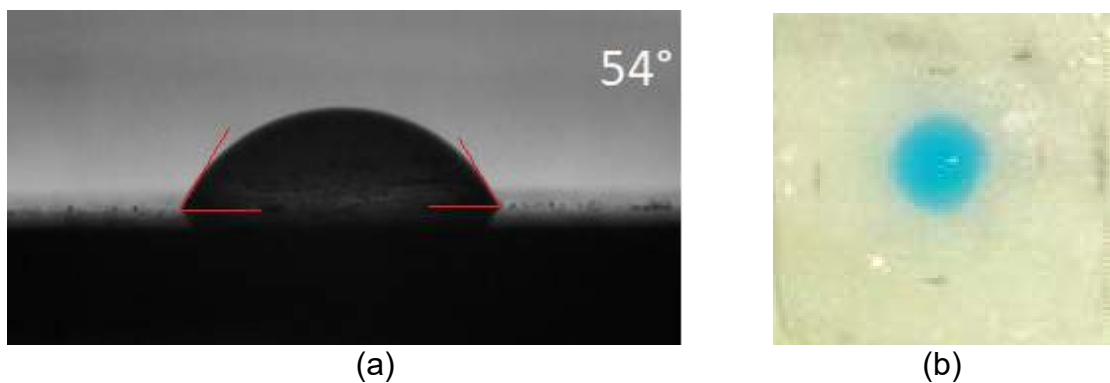
Os resultados de absorção de água estão coerentes com as imagens de superfície craquelada, onde as amostras tratadas em mufla apresentam mais trincas (Fig. 24 e 25), portanto absorveram água mais rapidamente que as amostras tratadas em luz UVC. Nas imagens macro (Fig. 40 e 41) observa-se que as gotas de corante foram absorvidas mais rapidamente na superfície de amostras tratadas em mufla, enquanto permaneceram por mais tempo sobre a superfície das amostras tratadas em luz UVC.

5.3.2 Ensaio de ângulo de contato

Neste ensaio é medido o ângulo formado entre a gota de água e a superfície da amostra para avaliação do caráter hidrofílico e/ou hidrofóbico das superfícies dos filmes aplicados sobre amostras.

Na Fig. 39 é apresentado o ângulo de contato medido da amostra sem filme que apresenta características hidrofílicas e ângulo de contato de acordo com o esperado para o tipo de material analisado [77, 86].

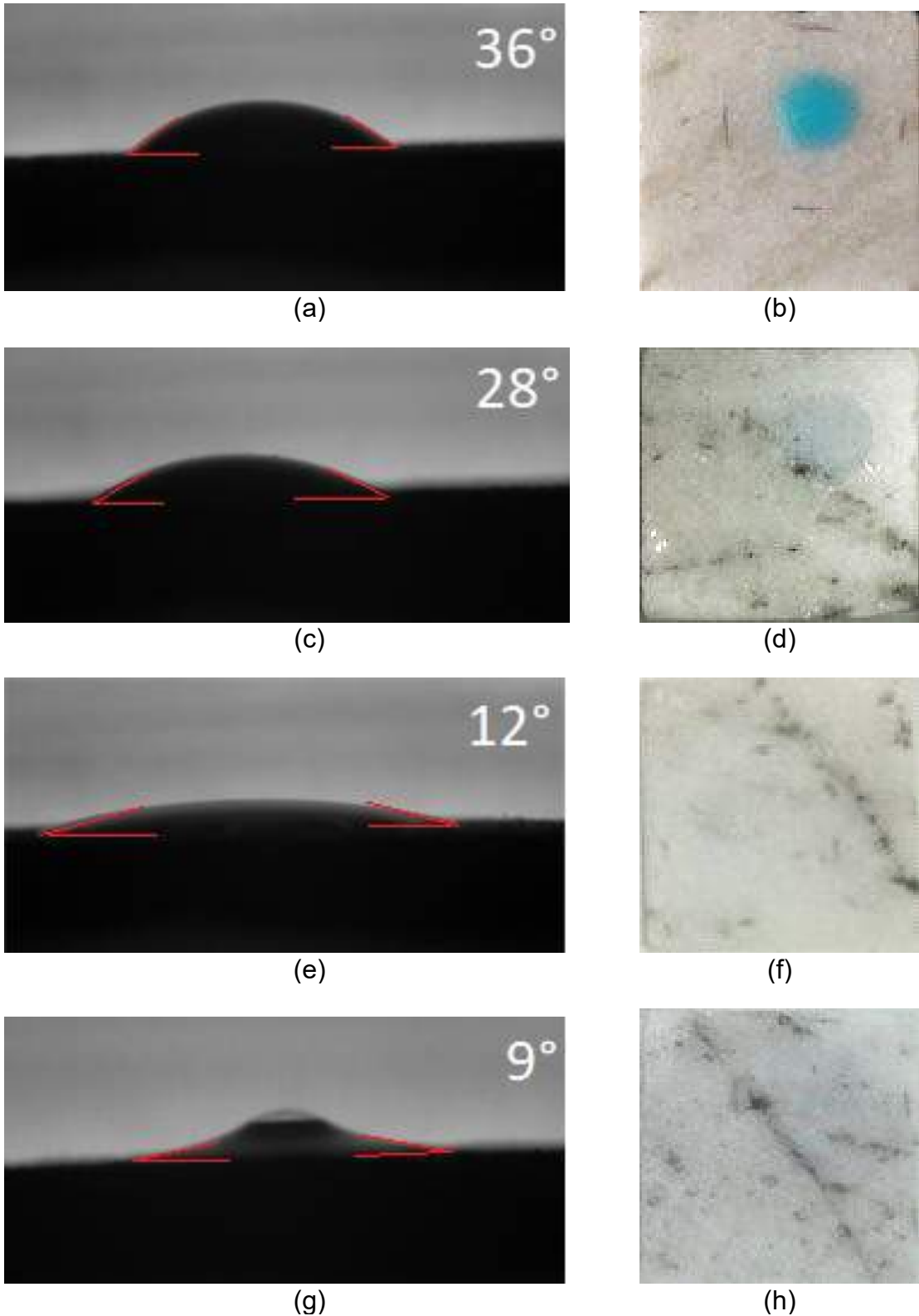
Figura 39 – Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre a superfície da amostra. (a) ângulo; (b) gota.



Fonte: Do próprio autor.

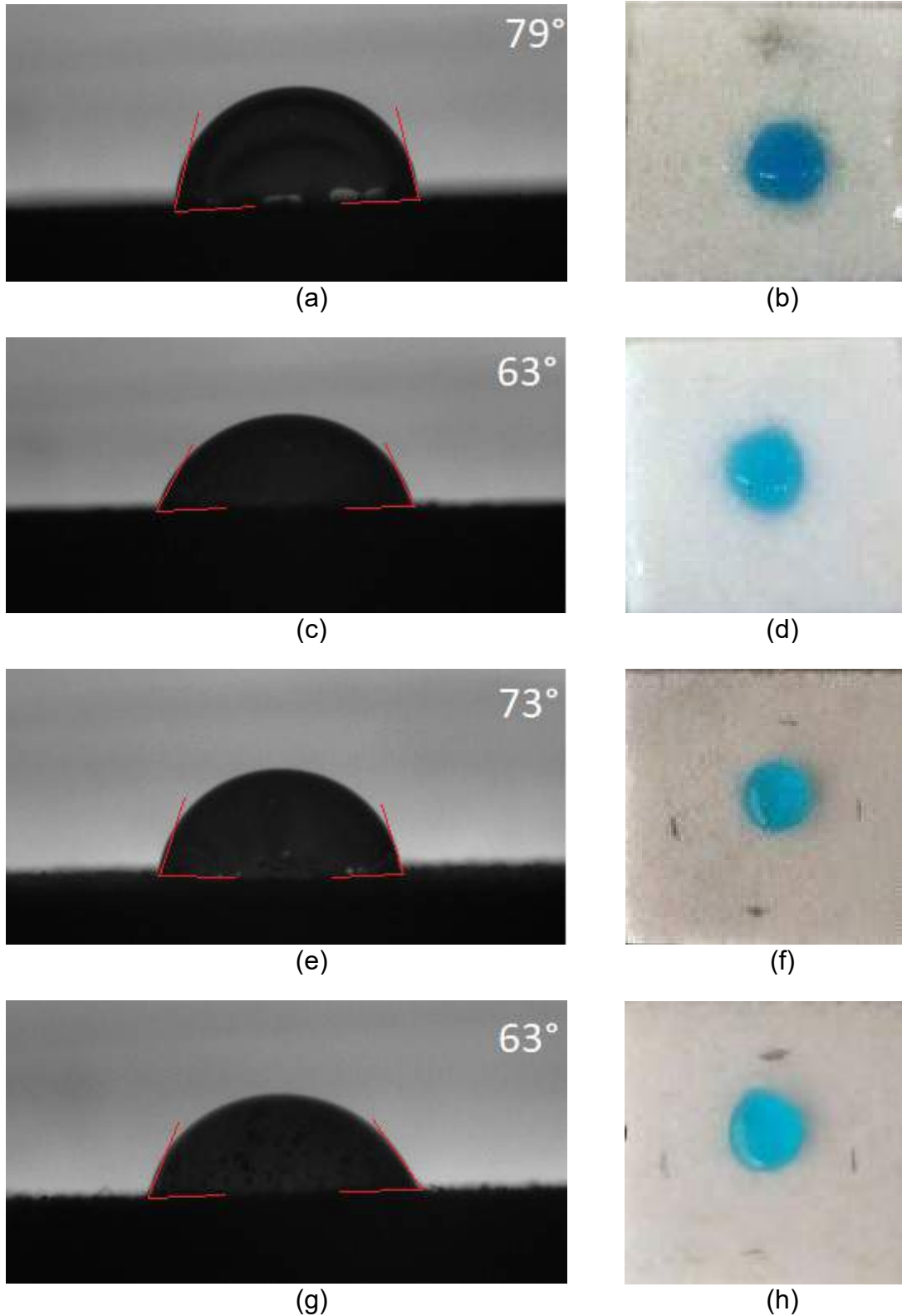
Dentre as amostras analisadas da Fig. 40, as que foram submetidas à mufla a 450 °C, tanto bicamada como tricamada, apresentaram menores ângulos de contato, caracterizando maior hidrofilicidade (Fig. 40e e 40g), sendo que a amostra da Fig. 35g apresentou comportamento mais hidrofílico. O ângulo de contato medido nas amostras submetidas ao tratamento térmico a 400 °C também apresentaram comportamento hidrofílico (Fig. 40a e 40c).

Figura 40 – Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30', e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre as superfícies das amostras. (a) bicamada 400 °C ângulo; (b) bicamada 400 °C gota; (c) tricamada 400 °C ângulo; (d) tricamada 400 °C gota; (e) bicamada 450 °C ângulo; (f) bicamada 450 °C gota; (g) tricamada 450 °C ângulo; (h) tricamada 450 °C gota.



Fonte: Do próprio autor.

Figura 41 – Ângulo de contato medido nas amostras de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas a luz UVC, e imagens fotográficas ilustrativas de solução aquosa de azul de metileno gotejada sobre as superfícies das amostras. (a) bicamada 60' ângulo; (b) bicamada 60' gota; (c) tricamada 60' ângulo; (d) tricamada 60' gota; (e) bicamada 300' ângulo; (f) bicamada 300' gota; (g) tricamada 300' ângulo; (h) tricamada 300' gota.



Fonte: Do próprio autor.

Os valores dos ângulos de contato das amostras que foram submetidas à luz UVC estão apresentados na Fig. 41. Todas as amostras apresentaram ângulo de contato correspondentes a comportamento hidrofílico.

Observa-se que todos os filmes estudados apresentaram características hidrofílicas, bem como a rocha sem revestimento. As amostras com filme tricamada apresentam maior hidrofilicidade em comparação às amostras com filme bicamada. As amostras aquecidas em mufla apresentaram ângulo de contato menor, sendo que as amostras que foram aquecidas a 450 °C apresentaram os menores valores de ângulo de contato. As amostras que passaram por tratamento em luz UVC apresentaram ângulos de contato maiores que a amostra sem tratamento.

Ensaio semelhante realizado por Quagliarini et al. [77], em que foram aplicados filmes autolimpantes à base de TiO₂ sobre mármore travertino, mostraram que a rocha sem filme apresentou ângulo de contato maior (70 °) que as rochas com filme monocamada (20 °) bicamada (13 °), resultado semelhante ao encontrado neste trabalho para as amostras aquecidas em mufla.

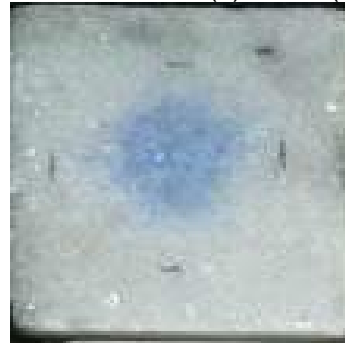
5.4 Análise colorimétrica

Na Fig. 42 está apresentada a superfície da amostra de mármore branco como recebido, nos momentos inicial e final do ensaio de degradação do corante. Observa-se que, mesmo após 60 h de exposição à luz UVA a mancha intensa e é observada com grande facilidade.

Figura 42 - Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional como recebido, nos momentos inicial e o final. (a) inicial; (b) final;



(a) ΔE inicial 14,30



(b) ΔE final 13,59

Fonte: Do próprio autor.

Na Fig. 43 está apresentada a superfície das amostras recobertas e submetidas a tratamento térmico em mufla, nos momentos inicial e final do ensaio de degradação do corante. Observa-se que as superfícies mancharam pouco e as variações de coloração ao final das 60 h de ensaio sob luz UVA são pouco perceptíveis.

Na Fig. 44 está apresentada a superfície das amostras recobertas e submetidas à luz UVC por 60 e 300', nos momentos inicial e final do ensaio de degradação do corante. Observa-se que as superfícies mancharam e foram observadas variações de coloração ao final das 60 h de ensaio sob luz UVA, porém as manchas continuam bastante visíveis.

Figura 43 – Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional com filme, aquecidas em mufla por 30', nos momentos inicial e o final. (a) bicamada 400 °C inicial; (b) bicamada 400 °C final; (c) tricamada 400 °C inicial; (d) tricamada 400 °C final; (e) bicamada 450 °C inicial; (f) bicamada 450 °C final; (g) tricamada 450 °C inicial; (h) tricamada 450 °C final.



(a) ΔE inicial 6,11



(b) ΔE final 4,95



(c) ΔE inicial 5,50



(d) ΔE final 4,34;



(e) ΔE inicial 4,41



(f) ΔE final 3,69



(g) ΔE inicial 3,88



(h) ΔE final 2,98

Fonte: Do próprio autor.

Figura 44 – Ensaio de degradação do corante após exposição à luz UVA da amostra de rocha mármore branco nacional com filme, submetidas a luz UVC, nos momentos inicial e o final. (a) bicamada 60' inicial; (b) bicamada 60' final; (c) tricamada 60' inicial; (d) tricamada 60' final; (e) bicamada 300' inicial; (f) bicamada 300' final; (g) tricamada 300' inicial; (h) tricamada 300' final.



(a) ΔE inicial 9,98



(b) ΔE final 7,39



(c) ΔE inicial 10,62



(d) ΔE final 7,23



(e) ΔE inicial 11,36



(f) ΔE final 7,03



(g) ΔE inicial 12,43



(h) ΔE final 7,70

Fonte: Do próprio autor.

5.4.1 Análise colorimétrica em ensaio com amostras, após exposição à luz UVA

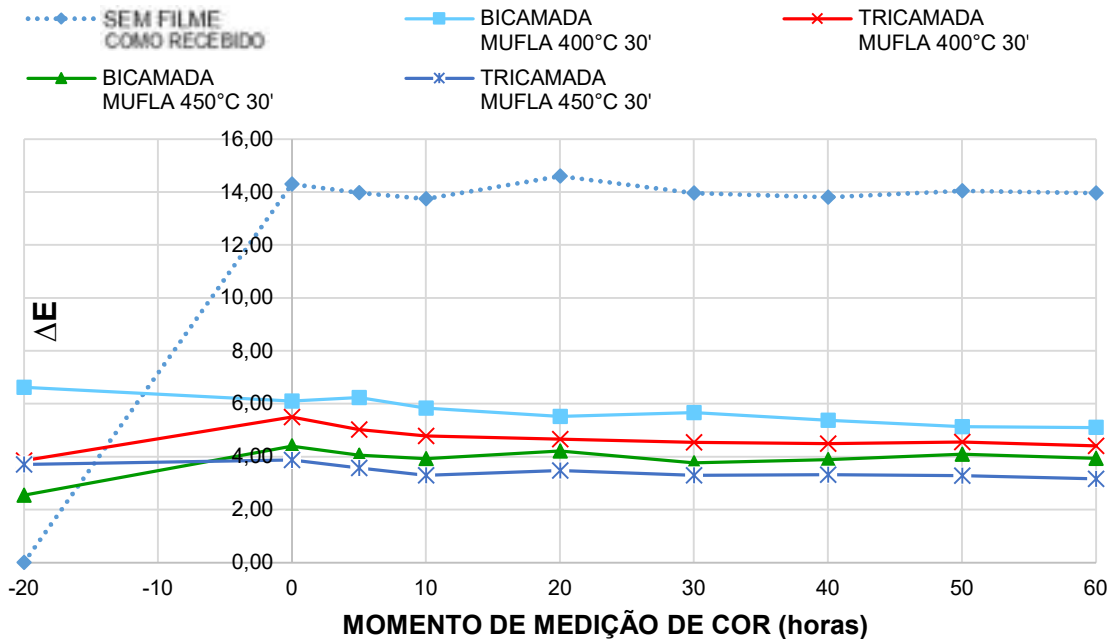
Para avaliação da eficiência dos filmes foram realizados ensaios de degradação do corante azul de metileno sob luz UVA durante 60 horas consecutivas. A degradação foi medida em intervalos de tempo de 10 horas, utilizando um colorímetro que, com a ajuda de software, transforma a leitura colorimétrica em dados numéricos.

As Fig. 45 e Fig. 46 apresentam dados das amostras com filme e amostra-padrão sem filme (como recebida). No eixo horizontal o primeiro ponto (-20 h) representa os valores colorimétricos de cada amostra (com e sem filme) antes do manchamento. O segundo ponto é a leitura colorimétrica após o manchamento, denominado de “momento 0” do ensaio de degradação. O terceiro ponto (5 h) indica a degradação rápida. A partir de 10 h está representada a degradação lenta.

Bergamonti et al. [55] em sua pesquisa realizou ensaio de fotodegradação por um período de 10 horas de exposição à luz UV e o espaço cromático utilizado para analisar matematicamente a descoloração foi o ΔC . Foram utilizados para o manchamento o corante azul de metileno e o alaranjado de metila. Os dados numéricos medidos indicam que a degradação dos corantes ocorreu mais rapidamente nas duas primeiras horas de exposição à luz. Os resultados apresentados foram bastante satisfatórios, ultrapassando 80% de descoloração em todas as rochas.

Analisando a Fig. 45 entende-se que as amostras que foram submetidas à mufla não indicam significativa alteração colorimétrica após o manchamento e que ao final do ensaio seus dados numéricos de ΔE indicam leve clareamento colorimétrico. Quando as curvas dessas amostras são comparadas às curvas da amostra sem filme percebe-se que esta última sofreu grande manchamento e a descoloração não aconteceu. Os altos valores iniciais de ΔE (-20 h) resultam da alteração de padrão colorimétrico decorrente do aquecimento, conforme analisado anteriormente.

Figura 45 – Ensaio de degradação colorimétrica das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes bicamada e tricamada, submetidas à mufla a 400 e 450 °C, nos momentos inicial e o final da degradação do corante após expostas à luz.



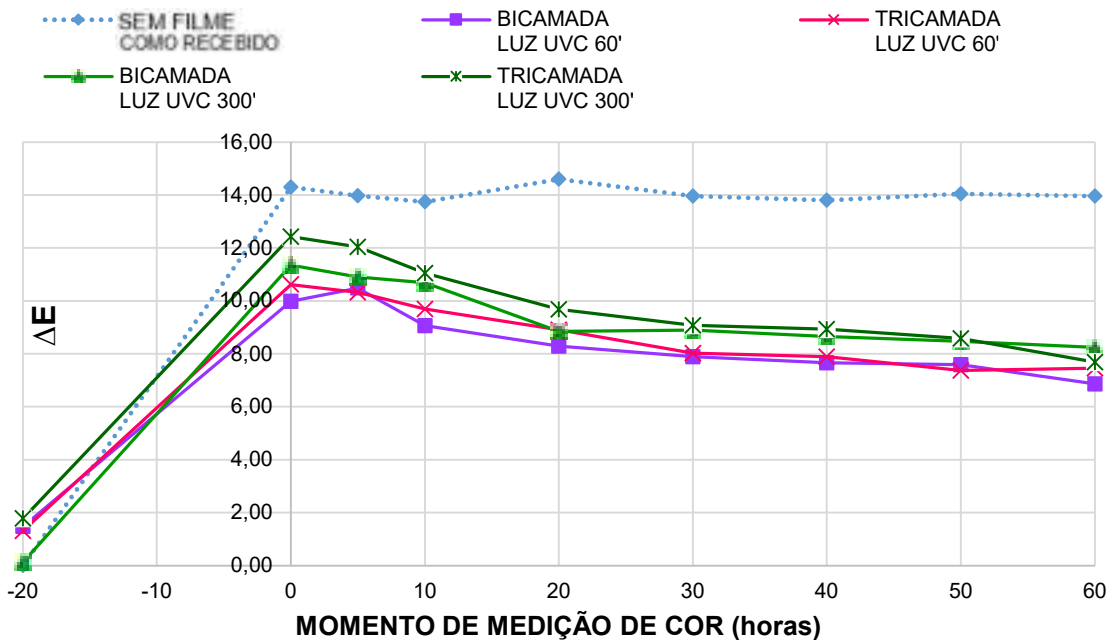
*-20 h corresponde ao “momento 2”, 0 h “momento 3” e 60 h “momento 4” da Tab. 3, apresentada anteriormente.

Fonte: Do próprio autor.

A amostra sem filme apresenta ΔE inicial e final altos, indicando que o corante permaneceu na superfície da amostra, mesmo após a exposição à luz UVA. As amostras tratadas em mufla apresentaram resultados parecidos entre si, manchando pouco e degradando igualmente pouco. A amostra bicamada tratada a 400 °C apresentou ΔE inicial e final mais altos que as demais. Esta amostra, conforme mostrado na Fig. 40a, apresentou maior ângulo de contato que as demais, e a gota permaneceu por mais tempo na superfície. A amostra tricamada tratada a 450 °C apresentou melhor resultado de ΔE . Foi observado nas medidas de ângulo de contato, Fig. 40g, que a gota não fica sobre a superfície, não havendo contato suficiente para que ocorra o manchamento. Não foram observadas diferenças significativas entre filmes bicamada ou tricamada, o que indica ser desnecessário espessuras maiores.

Na Fig. 46 está apresentado o gráfico do ensaio de degradação colorimétrica das amostras com filme submetidas à luz UVC.

Figura 46 – Ensaio de degradação colorimétrica das amostras de rocha mármore branco nacional como recebido e com filmes bicamada e tricamada submetidas à luz UVC, nos momentos inicial e final da degradação do corante após expostas à luz.



*-20 h corresponde ao “momento 2”, 0 h “momento 3” e 60 h “momento 4” da Tab. 3, apresentada anteriormente.

Fonte: Do próprio autor.

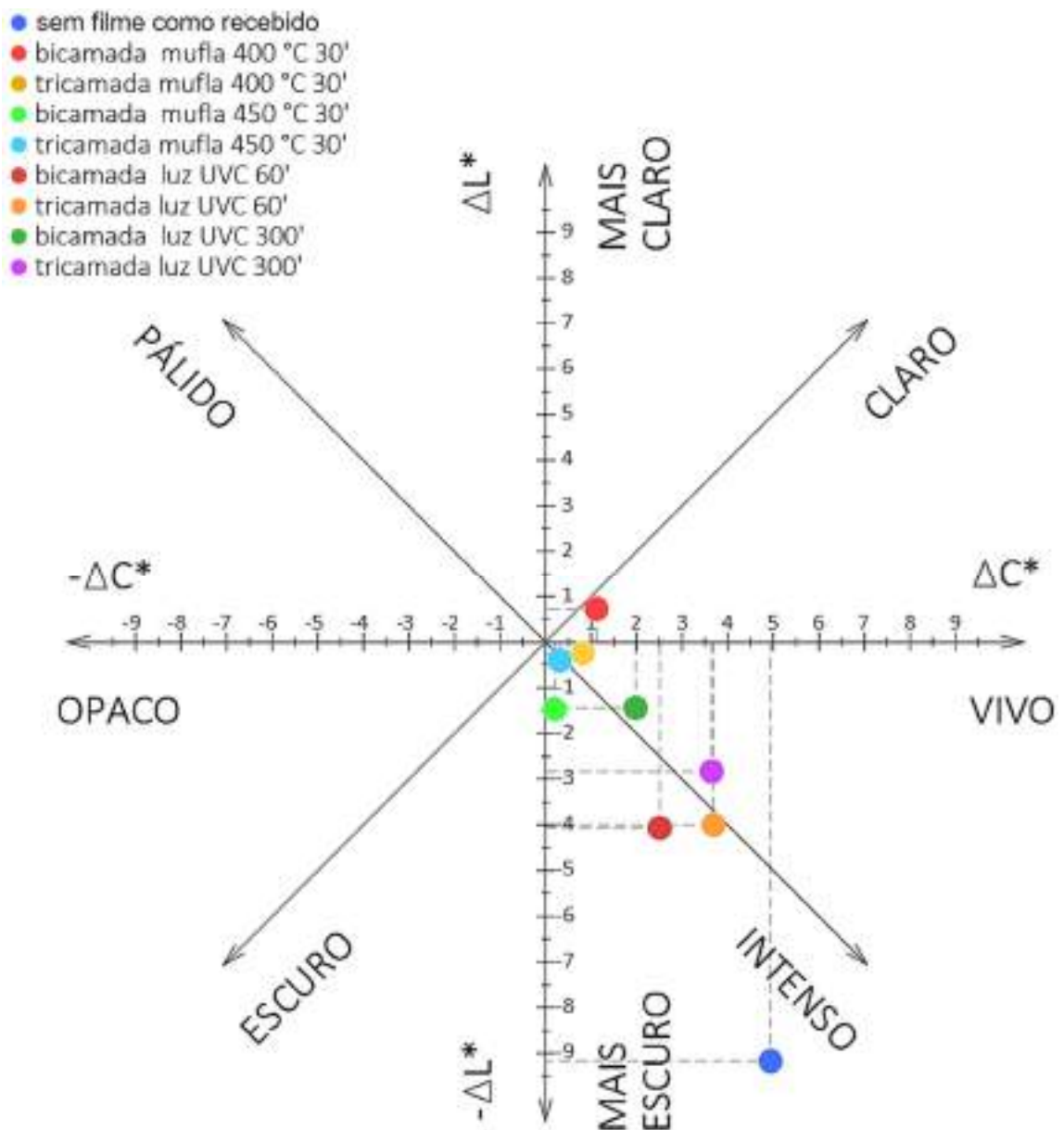
Como mencionado anteriormente, a amostra sem filme apresenta ΔE inicial e final altos, indicando que o corante permaneceu na superfície da amostra, mesmo após a exposição à luz UVA. As amostras submetidas à luz UVC apresentaram resultados parecidos entre si. Neste caso, diferentemente do observado para as amostras provenientes da mufla, elas mancharam muito, porém a degradação é contínua com o decorrer do tempo de exposição à luz UVA, embora, no período estudado, não voltaram aos valores iniciais de ΔE . Os valores de ângulo de contato, mostrados na Fig. 41, ficaram entre 63 e 79 °, indicando que a gota permanece por longo tempo sobre a superfície. Da mesma forma, também neste caso não foram observadas diferenças significativas entre filmes bicamada ou tricamada, o que indica ser desnecessário espessuras maiores.

Resultados semelhantes foram relatados por Quagliarini et al. [77] que, em seus estudos, identificaram que as propriedades de autolimpeza foram bem-sucedidas, pois as amostras com filme aceleraram a degradação das manchas. Da

mesma forma, o aumento da espessura do filme não indicou melhora nos resultados, pois o filme monocamada apresentou melhor desempenho.

A Fig. 47 auxilia no entendimento dos padrões colorimétricos no espaço CIEL*a*b*, através do gráfico L*C*, que analisa conjuntamente a Luminosidade e Saturação das cores medidas, usando adjetivos para classificá-las, ao final do ensaio de degradação.

Figura 47 –Análise qualitativa de dados colorimétricos das amostras de rocha mármore branco nacional, como recebido e com filmes bicamada e tricamada, para análise de alteração de padrão de cores da superfície após manchamento e exposição à luz UVA.



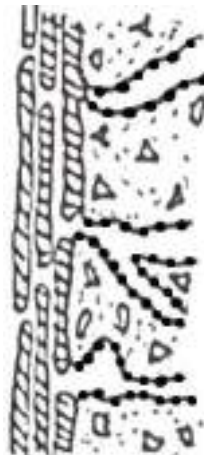
Fonte: Do próprio autor.

Para a análise desta figura, considera-se que quanto mais próxima ao zero estiver posicionada a amostra, menos perceptível é a mancha e, quanto mais distante do zero, mais perceptível. Dessa forma, observa-se que as manchas menos perceptíveis correspondem às amostras tratadas em mufla e que a amostra sem filme é a mais distante do zero.

Comparando-se esta análise qualitativa (ΔL^* e ΔC^*) com a análise dos dados de ΔE , percebe-se que os resultados estão coerentes. Aplicando os índices calculados de degradação (ΔE) na Tab. 1, apresentada anteriormente, pode-se classificar a variação da coloração das superfícies manchadas, tanto nas amostras sem filme, quanto nas submetidas à luz UVC como “muito grande”. Já as amostras submetidas à mufla podem ser classificadas como “facilmente distinguíveis” e a tricamada submetidas à mufla 450 °C como “distinguível”.

Diante dos resultados evidenciados, é possível compreender que os filmes produzidos neste estudo, aquecidos em mufla ou submetidos à luz UVC, têm características complementares às encontradas na literatura e mostradas anteriormente na Fig.7. O filme desenvolvido neste trabalho é constituído de várias camadas descontínuas e sobrepostas, conforme ilustrado da Fig. 48.

Figura 48 – Proteção hidrorrepelente de superfície com formação de filme superficial não selante.



Fonte: Do próprio autor.

O comportamento observado sugere que o sol penetra nos poros do substrato, revestindo-os, porém, sem bloqueá-los o que, conseqüentemente, permite a passagem de gases.

6. CONCLUSÕES

Esta pesquisa abordou o desenvolvimento de filmes à base de titânio, depositados sobre substratos de mármore branco nacional. Foram estudadas características químicas, morfológicas e autolimpantes desses revestimentos. Os resultados obtidos permitem concluir:

A técnica de spray coating mostrou-se apropriada para a deposição de filmes à base de titânio, a partir do processo sol-gel, sobre o substrato mármore branco nacional. Tanto o aquecimento em mufla, quanto a exposição à radiação UVC resultaram em filmes aderentes e de aspecto craquelado sobre a superfície;

Testes preliminares de aquecimento das rochas sem filme revelaram leve alteração do padrão colorimétrico do mármore. Entretanto, todas as amostras apresentaram $\Delta E < 5$, considerado um padrão aceitável para manutenção e restauração de superfícies históricas. As alterações podem ser atribuídas à oxidação de elementos presentes nas rochas;

Os testes de absorção de água por capilaridade em rochas sem filmes aquecidas a 400 e 450 °C revelaram absorção mais rápida da água, sendo possivelmente resultado das alterações microestruturais resultantes do aquecimento;

A presença dos filmes sobre a superfície das rochas não alterou significativamente o padrão colorimétrico desses substratos, mantendo-se dentro dos valores aceitáveis para manutenção e restauração de superfícies históricas;

Todas as amostras apresentaram caráter hidrofílico. As amostras tratadas em mufla apresentaram acentuada hidroflicidade e, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, mais acentuado o caráter hidrofílico. As amostras tratadas em luz UVC, apesar de se mostrarem hidrofílicas, apresentaram ângulos de contato bem maiores, atingindo 79 °;

Nos testes de autolimpeza após manchamento com corante azul de metileno e exposição por 60 h à luz UVA observou-se grande diferença entre os filmes. Os filmes tratados em mufla mancharam pouco, o que pode ser atribuído à maior hidrofobicidade dessas superfícies, e a variação colorimétrica ao final do ensaio era pouco perceptível. Os filmes expostos à radiação UVC, entretanto, apresentaram manchas muito visíveis ao final do tratamento, embora a descoloração ocorra de forma contínua ao longo do tempo.

Tanto para as amostras tratadas termicamente em mufla, quanto para as amostras irradiadas em luz UVC não foram observadas diferenças significativas de variação colorimétrica entre filmes bicamada e tricamada, o que indica que o aumento da espessura é desnecessário para atingir resultados equivalentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SANTOS, F. D. A energia e o vício em combustíveis fósseis. *Jornal Público - Ecosfera*. Publicado em: 2 jan. 2013.
- 2 CARDONA, S. P. P. Coupling of Photocatalytic and Biological Processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Colômbia, 2001. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidad Del Valle, 2001.
- 3 ABAD, D. M. MACHADO, F. P. Obtención Y Caracterización de Óxido de Titânio dopado con Nitrógeno como fotocatalizador por el método de Pechini para uso en Reactor Solar (CPC). Grupo de Investigación en Fotocatalisis Y Estado Sólido (GIFES). Facultad de Tecnologías Química Industrial. Universidad Tecnológica de Pereira, 2014.
- 4 TAVARES, M. G. SILVA, L. V.A. da. SOLANO, A. M. S. TONHOLO, J. MARTINEZ-HUIBLE, C. A. ZANTA, C. L. P. S. Electrochemical oxidation of Methyl Red using Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ and Ti/Pt anodes. *Chem. Eng. J.* 204-206, 2012, p. 141-150.
- 5 CARRIÓ, J. M. Arquitectura, arte funcional. Informe de la Construcción. Madrid, Instituto Eduardo Torroja, v. 37, n. 374, 1985, p. 5-16.
- 6 LEÃO, S. L. C. As fachadas da casa moderna. 2011, Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Faculdade de Arquitetura. Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Arquitetura.
- 7 PETRUCCI, H. M. C. A alteração da aparência das fachadas dos edifícios: Interação entre as condições ambientais e a forma construída. 2000, 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 8 FLORES-COLEN, I.; BRITO, J. Estratégias de Manutenção em Fachadas de Edifícios. *Revista Engenharia Civil*, 2002.
- 9 MARANHÃO, F. L. Métodos para redução de mancha nas vedações externas de edifícios. 2009, 107 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

- 10 AUSTRIA, G. C. Argamassa autolimpante para revestimento de fachadas: o efeito das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO₂). 2015, 173 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre.
- 11 ALMEIDA, F. F. N. Manual de conservação de cantarias. Brasília: IPHAN, 2005. 88 p.
- 12 FARIA, P. TAVARES, M. MENEZES, M. VEIGA, M. do R. (2010). Traditional Portuguese techniques for application and maintenance of historic renders. 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic, 609-617.
- 13 COSTA, J. R. R. Tratamentos com nanopartículas para aplicação sobre revestimentos antigos – autolimpeza e consolidação. 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2017
- 14 JESUS, M. A. M. L. de. Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel. 2015, 125 f. Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte.
- 15 RUDIC, O. RAJNOVIC, D. CJEPA, D. VUCETIC, S. RANOGAJEC, J. Investigation of the durability of porous mineral substrates with newly designed TiO₂-LDH coating. *Ceramics International*, Science Direct, 2015.
- 16 SASSONI, E. FRANZONI, E. Influence of porosity on artificial deterioration of marble and limestone by heating. *Appl. Phys. A* 115, 809–816 (2014). *Appl. Phys. Um Mater.* 2014, 115, 809.
- 17 ABNT NBR 15012:2013. Rochas para revestimentos de edificações - Terminologia. ABNT/CEE-187 Rochas Ornamentais, Confirmada em 19.12.2017.
- 18 CHIODI, C. F, RODRIGUES, E. P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos - Projeto Bula. Abirochas, 2009.
- 19 CARVALHO, D. L. S. de. Determinação de parâmetros do polimento em três tipos de rochas graníticas. 2010, 10 p. Tese (Mestrado) - Depto de Geotecnia / Universidade de São Carlos - São Paulo.
- 20 TERAN, F. Aplicação da fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção da cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Revista Monografias Ambientais – Remoa*, 13:3, 2014.
- 21 SALES, P.B.P. Desenvolvimento de fotocatalisador a base de TiO₂ e microfotorreator tubular irradiado através de uma face. 2010. Dissertação de Mestrado. Centro de Tecnologia e Geociência; Universidade Federal de Pernambuco. Recife- Pernambuco. 2010.

- 22 STROPA, J.M. Síntese e Caracterização de um Nanocompósito Formado Pelo Sistema Ag/TiO₂ Suportado em Filmes de Borracha Natural Para Aplicação Fotocatalítica e Biocida. 2013. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, Mato Grosso do Sul, 2013.
- 23 BENTO, R.T., PILLIS, M.F. Titanium dioxide films for photocatalytic degradation of methyl orange dye. Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment, InTech, London (2018), pp. 211-226, 10.5772/intechopen.75528. 1ed.
- 24 BAGNARA, M. Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011, p. 15-58.
- 25 BENTO, R. T. Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- 26 FUJISHIMA, A. HASHIMOTO, K. WATANABE, T. TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications. 1^a ed., Editora BKC, Inc., 1999.
- 27 ZHOU, H. QU, Y. ZEID, T. DUAN, X. Energy & Environmental Science, 2012. DOI: 10.1039/c2ee03447f.
- 28 NOGUEIRA, R.F.P. JARDIM, W.F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, n. 1, 1998, p. 69-72.
- 29 HUDA, N. M., YAN. Y., WALSH. A., WEI.S.H. TUMER. J. A., AL-JASSIM.M. M. Delafossite-alloy photoelectrodes for PEC hydrogen production: a density functional theory study. Digital Library. Proc. of SPIE, 2010.
- 30 SILVA FILHO, R. B. da. Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio. 2007, 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 31 VIANA, M. M. Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo sol-gel. 2011. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Ciências - Química, Instituto de Ciência Exatas - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011, p. 24-53.
- 32 CARRIEL, R. C. Caracterização de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor. 2015. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015, p. 10-38.

- 33 TATSCH, P.J. Deposição de Filmes Finos, Oficina de Microfabricação: Projeto e construção de CI's MOS. Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 34 MOHR, L. C. CAPELEZZO, A. P. RIPPEL, T. TERNUS, R. Z. DALCANTON, F. FIORI, M. A. MELLO, J. M. M de. Efeito antimicrobiano de nanopartículas de ZnO e TiO₂ frente as bactérias s. Aureus e E. Coli. Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos - v. 3, n. 1 (2017). DOI: 10.5965/24473650312017011.
- 35 BRITO, C. N. ARAÚJO, E. G. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Aplicação de métodos oxidativos avançados para a desinfecção de água. Revista Virtual Química, 2015, 7 (5), 1617-1634. Data de publicação na Web: 25 de agosto de 2015. <http://www.uff.br/rvq>
- 36 PASCHOALINO, M. P. Utilização da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Atmosferas Confinadas. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) UNICAMP, Campinas – SP; 2006.
- 37 DHAYAL, M. KAPOOR, R. SISTLA, P. G. PANDEY, R. R. KAR, S. SAINI, K. K. PANDE, G. Strategies to prepare TiO₂ thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation. *Materials Science and Engineering C* 37, 2014, p. 99-107.
- 38 SARANTOPOULOS, C.; GLEIZES, A.N.; MAURY, F. *Thin Solid Films* 518, 2009, p. 1299-1303.
- 39 MAURY, F. DUMINICA, F.-D. *Surface & Coatings Technology* 205, 2010, p. 1287-1293.
- 40 GRIGOROV, K.G. OLIVEIRA, I.C. MACIEL, H.S. MASSI, M. OLIVEIRA JR, M.S. AMORIM, J. CUNHA, C.A. *Surface Science* 605, 2011, p. 775-782.
- 41 FAKHOURI, H. AREFI-KHONSARI, F. JAISWAL, A.K. PULPYTEL, J. *Applied Catalysis A: General* 492, 2015, p. 83-92.
- 42 PHONTAMMACHAI, N. CHAIRASSAMEEWONG, T. GULARI, E., JAMIESON, A. M. WONGKASEMJIT, S. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO₂ synthesized via sol-gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, 2003, p. 261-271.
- 43 SANTOS, L. M. Preparo e caracterização de catalisadores baseados em óxido de titânio dopado com íons prata, para emprego em fotocatalise. 2013. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- 44 GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-gel preparation of supported metal catalyts. *Catalysis Today*, v. 35, 1997, p. 239-317.
- 48 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão geral. *Química Nova*, v. 18, 1994, p. 171-180.

46 BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. Sol-Gel Science, Academic Press: Boston, 1990, 1a ed.

47 MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestrutura em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. Quimica Nova, v. 32, n. 8, 2009, p. 2181-2190.

48 ROACH, P. SHIRTCLIFFE, N. J. NEWTON, M. I. Progress in superhydrophobic surface development. Soft Matter, 4, 2008.

49 MELO, L. O. Preparação e caracterização de filmes sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura. 2001, 96 f. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

50 COSTA, E. Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂. 1998, 83 f. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

51 MISZCZACK, S. PIETRZYK, B. Anatase-rutile transformation of TiO₂ sol-gel coatings deposited on different substrates. Ceramics International 41, 2015, p. 7461-7465.

52 CAI, R. VAN, G. AW; P. ITOH, K. Solar-driven self-cleaning for a paint surface. Comptes Rendus Chimie, v. 9, Issues 5-6, 2006, p 829-835.

53 MECHIAKH, R.; SEDRINE, N.B.; CHTOUROU, R. Correlation between microstructure and optical properties of nano-crystalline TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. Applied Surface Science 257, 2010, p. 670-676.

54 BREITBACH, A. Incorporação de TiO₂ em tinta para obtenção de propriedades autolimpante e despoluidora. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2011.

55 BERGAMONTI, L. MATTAROZI, M. ALFIERI, I. LORENZI, A. MATTAROZI, M. PREDIERI, G. LOTTICI, P. P. Photocatalytic self-cleaning TiO₂ coatings on carbonatic stones. Applied Physics A 122:124, 2016, p.1-12.

56 KRYLOVA, G. NA, C. Photoinduced Crystallization and Activation of Amorphous Titanium Dioxide. The Journal of Physical Chemistry C 2015, 119, 22, 12400-12407 (Article). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02048>

57 IMAI H, HIRASHIMA H, AWAZU K. Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, titania and silica-titania using ultraviolet irradiation and water vapor. Thin Solid Films. 1999 Aug 30;351(1-2):91-94. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01784-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01784-2)

- 58 PETER J. TATSCH. Deposição de Filmes Finos. Disponível em: <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>.
- 59 KUS, H. Long-term performance of water-repellants on rendered autoclaved aerated concrete. *Ganvle*. 2002. 46 p. Tese (Doutorado) – Centre for Built Environment, University of Gavle, Suecia.
- 60 ROURA, P.; FORT, J. Local Thermodynamic Derivation of Young's Equation. *Journal of Colloid and Interface Science* 272, 420, 2004.
- 70 GENNES, P.-G. WYART, F. B. QUÉRÉ, D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. New York, Springer-Verlag, 2003.
- 61 BAČOVSKÁ, R., WISIAN-NEILSON, P., ALBERTI, M., PŘÍHODA, J., ZÁRYBNICKÁ, L., VORÁČ, Z. Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles. *Reactive and Functional Polymers*, v. 100, p. 53-63, 2016.
- 62 JESUS, M. A. M. L. de. Desenvolvimento de superfícies autolimpantes superhidrofílicas e fotocatalíticas obtidas pela deposição de filmes finos de TiO₂ e TiO₂/SiO₂ pelo método sol-gel. 2015, 125 f. Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte.
- 63 BURKARTER, E. Desenvolvimento de Superfícies Superhidrofóbicas de Politetrafluoretileno. 2010, 138 f. Tese (Doutorado em Física) – Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010, p. 9-101.
- 64 DALLACASA, V. DALLACASA, F. Superconductivity of TiO₂ grains by plasmon resonances, *Physics C.*, 468, 2008, p. 781-784.
- 65 ONDA, T. SHIBUICHI, S. SATOH, N. TSUJII, K. Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. *Langmuir* 12, 9, 1996.
- 66 HUPA, L. PIISPANEN, M. Comparison of self-cleaning properties of three titania coatings on float glass. *Applied Surface Science*, v. 258, 2011, p. 1126-1131.
- 67 WANG, R. HASHIMOTO, K. FUJISHIMA, A. CHICUNI, M. KOJISHIMA, E. KITAMURA, A. SHIMOHIGOSHI, M. WATANABE, T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials*, v. 10, n. 2, p. 135–138, 1998.
- 68 MAGGOS, T. BARTZIS, J. G. LIAKOU, M. GOBIN, C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂ -containing paint: a real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 3, 2007, p. 668–73.
- 69 PINHO, LUÍS; MIGUEL FARIA SOARES. Titania-silica composite materials for self-cleaning applications on monumental stones. 2012. Tese (Doutorado). Universidade de Cadiz –Espanha.

- 70 Dicionário Priberam da Língua Portuguesa [em linha], 2008-2021, <https://dicionario.priberam.org/colorimetria>.
- 71 MINOLTA. Precise color communication: Color control from perception to instrumentation. Japão: Minolta Co. Ltd., 1998
- 72 ABNT NBR NM ISO 13655. Tecnologia Gráfica - Medição espectral e cálculo colorimétrico para conteúdo de originais em artes gráficas. ABNT NBR NM 13655:2013.
- 73 ZANELLA G., SCHARF M., VIEIRA G. A., ZAMORA P. P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. (2010). Quimica Nova - QUIM NOVA. 33. Doi.: 10.1590/S0100-40422010000500006.
- 74 DIN 6174. Colorimetric evaluation of colour coordinates and colour differences according to the approximately uniform CIELAB colour space. Deutsches Institut fur Normung E.V. (DIN). DIN 6174:2007.
- 75 GOFREDO, G.B. MUNAFÒ, P. Preservation of historical stone surfaces by TiO₂ nanocoatings. *Journal Coatings* 2015, 5 (2), 222-231; <https://doi.org/10.3390/coatings5020222> - 19 Jun 2015.
- 76 Norma EN 1925:1990. Natural stone test methods - determination of water absorption coefficient by capillarity. EN 1925: 1999.
- 77 QUAGLIARINI, E.; BONDIOLI, F.; GOFFREDO, G.B.; LICIUILLI, A.; MUNAFÒ, P. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, v. 14, p. 1-7, 2013.
- 78 ABNT NBR-10235. Solução de azul de metileno — Determinação do fator por titulação com solução de cloreto titanoso — (TiCl₃) — Padronização. ABNT NBR-10235:2015.
- 79 CHIODE, C. F. RODRIGUES, E. P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos - Projeto Bula, ABIROCHAS, 2009.
- 80 PINHO, L.; MOSQUERA, M. J.; FACIO, D. S.; ELHADDAD, F.; A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Applied Surface Science*, v. 275, 389-396, 2013.
- 81 LIN, Wei-Ming; LIN, T. D.; POWERS-COUCHE, L. J. Microstructures of Fire Damaged Concrete. *ACI Materials Journal*. Vol. 93, N° 3. Technical Paper. ACI – American Concrete Institute. New York, May-June, 1996.
- 82 COSTA, C. N.; FIGUEIREDO, A. D. de; SILVA, V. P. Aspectos tecnológicos dos materiais de concreto em altas temperaturas. NUTAU - Núcleo de Pesquisa em Tecnologia da Arquitetura e Urbanismo, São Paulo 2002.

83 BECK K. BADOSA S. J. BRUNETAUD X., TÖRÖK A. MUKHTAR M. A. Non-destructive diagnosis by colorimetry of building stone subjected to high temperatures, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2015. <http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2015.1035804>

84 SASSONI E., D'AMEN E., ROVERI N., SCHERER G. W., FRANZONI E. Durable Self-Cleaning Coatings for Architectural Surfaces by Incorporation of TiO₂ Nano-Particles into Hydroxyapatite Films. *Journals / Materials* 2018.

85 QUAGLIARINI E., GRAZIANI L., DISO D., LICCIULLI A., D'ORAZIO M. Is nano-TiO₂ alone an effective strategy for the maintenance of stones in Cultural Heritage?. *Journal of Cultural Heritage*, 2017.

86 KAPRIDAKI C, MARAVELAKI-KALAITZAKI P., TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection, *Progress in Organic Coatings*, Volume 76, Issues 2-3, 2013, Pages 400-410.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
