

Argamassas aditivadas com Dióxido de Titânio

Uma solução eficaz no combate aos graffitis

Miguel A.C. Pereira; Said Jalali; F. Pacheco Torgal

1. INTRODUÇÃO

Embora conhecidas desde a década de 60 [1], as capacidades de auto-limpeza dos materiais com propriedades fotocatalíticas só recentemente começaram a ser aproveitadas [2]. A utilização de um betão com capacidades de auto-limpeza teve lugar pela primeira vez na Igreja “Dives in Misericórdia” projectada pelo Arqº Richard Meyer e inaugurada em Roma no ano de 2003, a qual é composta por várias “velas” compostas por 346 blocos em betão à vista (380 kg/m^3 e $A/L=0,38$) pré-fabricados e pós-tensionados, feitos com cimento branco contendo TiO_2 [3].

Tendo em conta os custos de limpeza dos edifícios, somente devido aos graffitis, sendo que alguns autores [4] referem que o custo da sua limpeza só na cidade de Los Angeles pode ultrapassar 100 milhões de euros/ano, facilmente se percebe o potencial associado a esta aplicação. Por outro lado o facto da maioria dos edifícios estar revestida por argamassas e serem raros os casos de edifícios com superfícies de betão à vista, privilegia o estudo das aplicações de auto-limpeza para o primeiro caso em desfavor do segundo

O TiO_2 é um material semi-condutor com capacidades fotocatalíticas, pelo que durante o processo de absorção dos raios ultravioletas da luz solar (320-400nm), conjuntamente com a presença de moléculas de água [5] leva à formação de substâncias que possuem um forte poder oxidante (radicais hidróxilos (OH) e iões superóxidos (O_2^-), as quais vão reagir com a sujidade ou outros compostos orgânicos e inorgânicos, provocando a sua dissociação e assim contribuindo para a sua desintegração [6,7]. A este efeito oxidante junta-se o facto do dióxido de titânio quando sujeito à radiação ultravioleta reduzir o ângulo de atrito interno da água nalguns casos 80% [8], tornando a superfície do material hidrofílica, o que contribui para o aumento do efeito-autolimpante.

O TiO_2 pode cristalizar sob três formas, rutilo, anatase e brooquite, sendo que o primeiro é mais estável em termos termodinâmicos, também mais disponível (sendo o 9º mais abundante elemento da crosta terrestre) e é correntemente utilizado para aplicações de pigmentação. Já os outros são meta-estáveis podendo ser transformados em rutilo por aquecimento. A variedade brooquite não possui qualquer capacidade foto-catalítica e não tem aplicações industriais conhecidas. Alguns autores [9] constataram que o rutilo apresenta melhores resultados na remoção de óxido nítrico (NO_x) incorporado em blocos de pavimento, e isto apesar de ser menos foto-activo que a anatase [10].

Para alguns autores a imobilização do TiO_2 em materiais de construção, reduz a sua capacidade fotocatalítica de forma significativa [11-13]. Além disso são ainda escassas as investigações sobre a influência do teor de TiO_2 na eficácia da auto-limpeza de argamassas, facto este reconhecido por outros autores [14]. Tornam-se por isso prementes investigações que permitam um conhecimento mais profundo deste assunto, e as quais constituem o objectivo do presente artigo.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS

Foram estudadas oito argamassas à base de cimento Portland 32,5R e areia fina ($D < 2\text{mm}$), com dois traços 1:3 e 1:4, duas de referência e seis com três percentagens de TiO_2 (2, 5 e 8%) expressas em termos da massa da argamassa. Foram também estudadas várias argamassas à base de cal hidratada com metacaulino (25%/75%), ao traço 1:4, sendo uma de referência e as duas restantes com duas percentagens diferentes de TiO_2 (2 e 5%).

2.2 PROCEDIMENTOS DE ENSAIO

As argamassas foram betonadas em moldes de $0,20 \times 0,20 \times 0,01\text{m}$, sendo que nalgumas delas se alisou a sua superfície com uma espátula, para avaliar a influência da rugosidade na eficácia da auto-limpeza. Utilizando-se uma tinta sintética de cor azul marcou-se um X na superfície dos provetes. Seguidamente os provetes de argamassa foram colocados numa caixa com as dimensões $1,1 \times 1,20 \times 0,30\text{m}$. Alguns provetes foram colocados na posição horizontal, outros a 90° e alguns com uma inclinação menor que 90° . A fim de simular a radiação solar foram utilizadas 3 lâmpadas ultra-violetas de 20W cada (uma na base e duas no topo), durante 16 semanas. A irradiância do conjunto das 3 lâmpadas colocadas no interior da caixa utilizada para o efeito, foi de aprox. $1,5\text{W/m}^2$ e foi medida com o auxílio de um Foto-radiómetro LP 471 UVA. Este valor é consideravelmente menor que o valor de 20W/m^2 utilizado por alguns autores com lâmpadas de 300W [8]. Outros referem ter utilizado 4 lâmpadas UV de 400W durante 100h, sendo que embora não refiram o valor de irradiância, o mesmo pode ser inferido a partir do facto dessa intensidade corresponder segundo os mesmos a um ano de exposição solar [3].

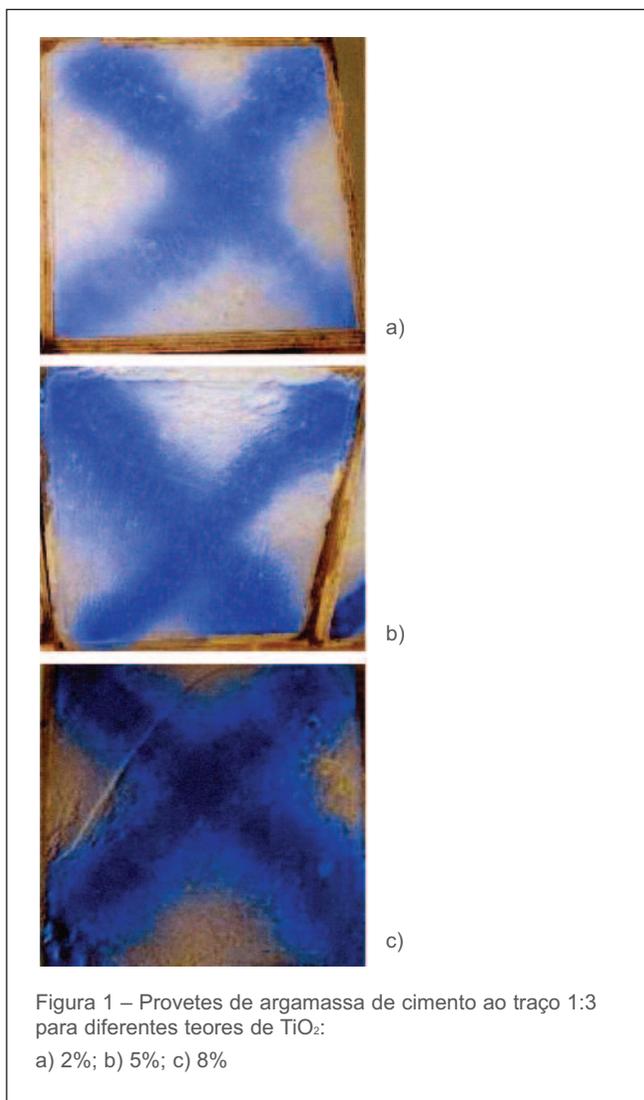
O valor de irradiância utilizado neste trabalho, que corresponde para o período considerado a uma intensidade de exposição total para as 16 semanas de aproximadamente 2688 Wh/m^2 , a qual pretende assim simular o caso de um revestimento de uma parede exposta a Norte e logo sujeita a uma exposição solar bastante reduzida.

A partir do 3º dia os provetes foram aspergidos com água para simular o efeito da chuva, utilizando-se para esse efeito um spray comum. Ao fim de cada operação de molhagem foi feita uma análise fotográfica dos provetes como forma de registar a evolução da descoloração dos provetes por via da reacção foto-catalítica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TRAÇO DA ARGAMASSA E TEOR DE TiO₂

Os resultados obtidos permitem concluir que a eficácia da auto-limpeza é tanto maior quanto menor o teor de TiO₂ utilizado (Fig.1).



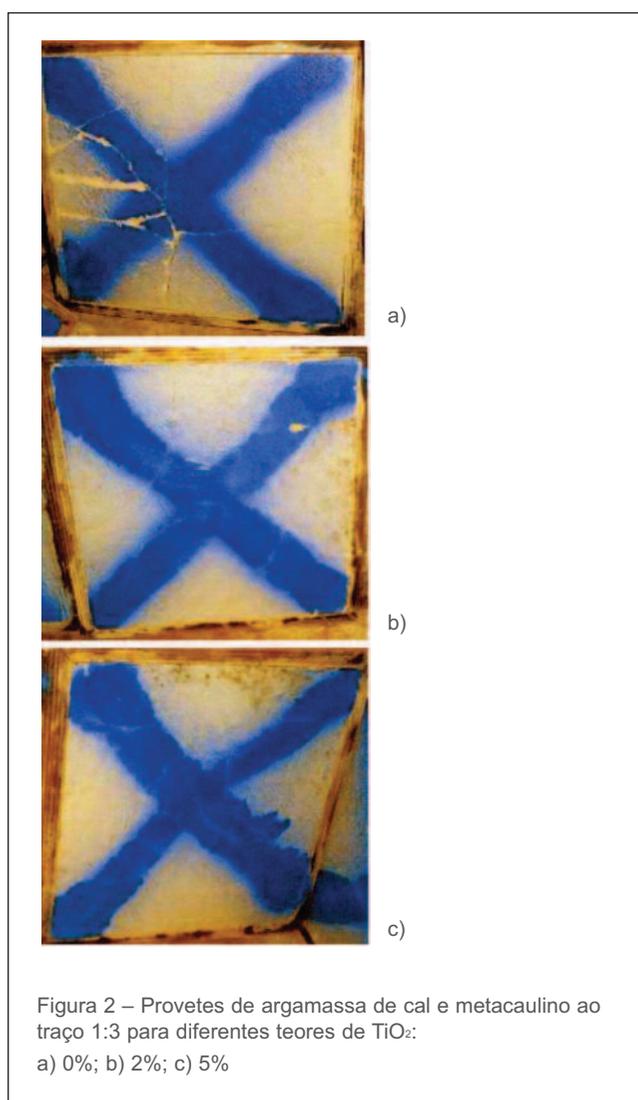
Como as argamassas com elevadas percentagens de TiO₂, apresentam uma microestrutura mais densa e logo são menos impermeáveis, isso significa que para um determinado traço de argamassa a eficiência é maior para uma maior porosidade, pois permite a entrada de água para dar início à formação dos agentes oxidativos.

Os resultados obtidos permitem também concluir que a eficácia da auto-limpeza foi maior para o traço 1:3 do que para o traço 1:4. Esta conclusão é contradita no entanto os resultados obtidos para os diferentes traços, pois seria

expectável que o traço 1:4, estando associado a uma argamassa mais porosa, permitisse obter uma maior eficácia da auto-limpeza, o que não se verificou. A explicação para este comportamento, pode ter que ver com o facto do aumento da porosidade a partir de um determinado nível, não traz ganhos de eficácia associados ao aumento da entrada de água, mas de forma contraproducentemente, permite uma maior absorção de tinta que se torna mais difícil de auto-limpar.

3.2 TIPO DE LIGANTE

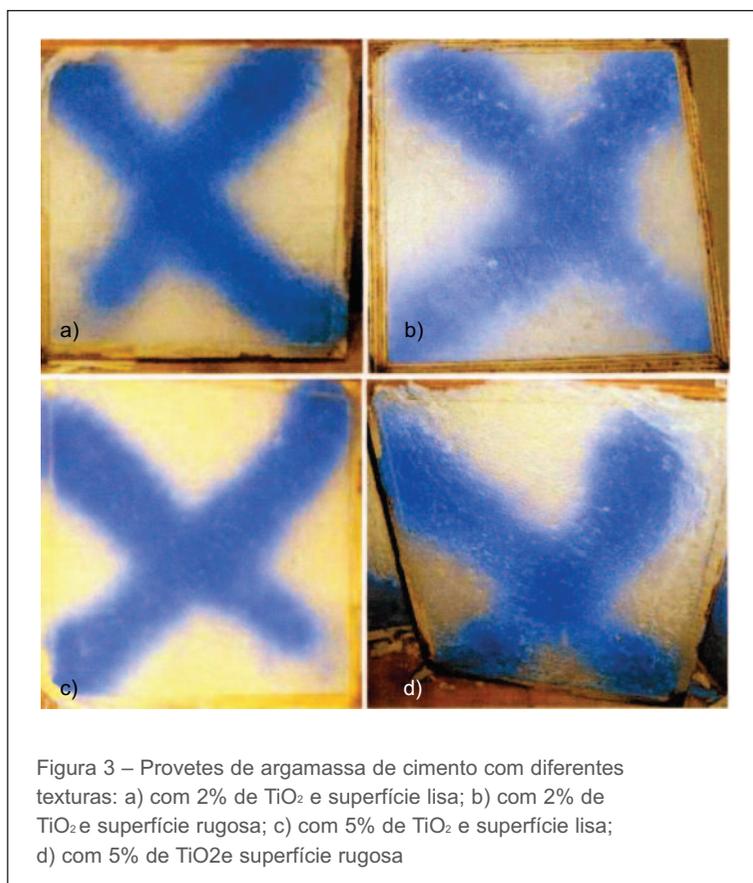
Nas argamassas à base de metacaulino e cal, nota-se uma descoloração da tinta que é praticamente imperceptível (Figura 2).



A explicação para este comportamento poderá passar pelo facto dos agentes oxidativos não conseguirem reagir com a tinta, o que impede a auto-limpeza. Por outro lado após a aplicação da água os provetes expandiram e começaram a fissurar, comprovando que este tipo de argamassas não é muito indicado para o fim objecto de investigação.

3.3 TEXTURA DA SUPERFÍCIE

Na Figura 3, compara-se o desempenho de provetes com a superfície rugosa com provetes cuja superfície foi alisada com uma espátula.

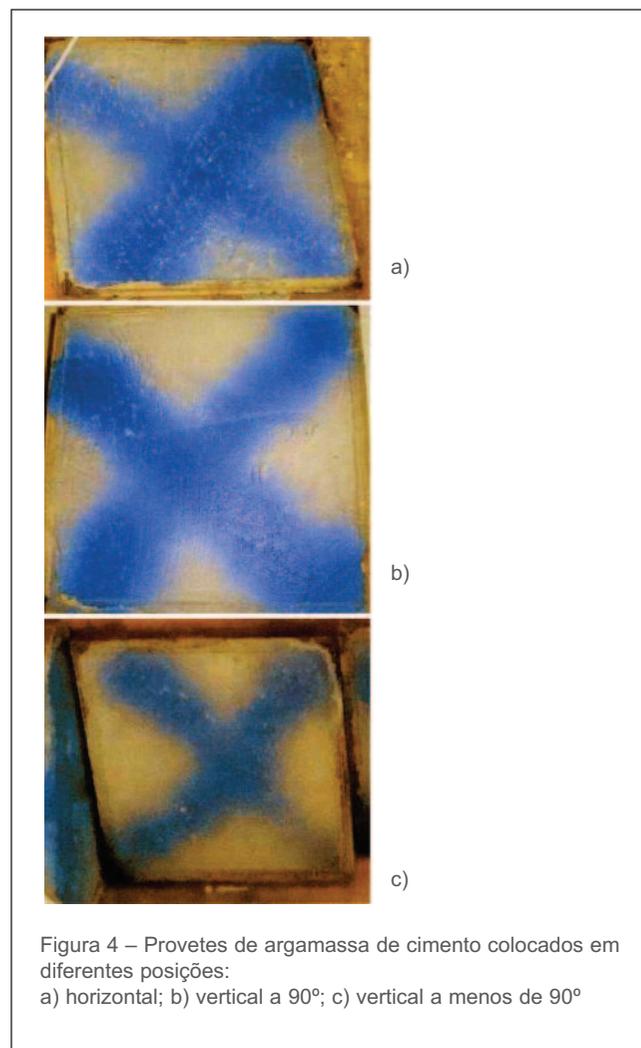


Os provetes com superfícies rugosas apresentam melhor desempenho que os segundos, o que possivelmente se fica a dever a uma maior retenção de água potenciando a formação dos agentes oxidativos e logo a auto-limpeza.

3.4 INCLINAÇÃO DOS PROVETES

Relativamente ao posicionamento dos provetes (Figura 4), constata-se que a eficácia da auto-limpeza é menor para os provetes colocados na posição horizontal, comparativamente à posição vertical, sendo ainda melhor para um posição com um ângulo menor que 90° .

A explicação poderá ter que ver com o facto de nos provetes inclinados a 90° , a água escorre muito depressa não permitindo uma combinação iónica tão efectiva, quanto aquela que tem lugar para uma inclinação maior que 45° mas menor que 90° .



3.5 EXPOSIÇÃO À LUZ SOLAR

Ao fim da 8ª semana, retirou-se um dos provetes de argamassa de cimento e contendo 8% de TiO_2 , o qual mantinha a tinta original quase intacta não revelando qualquer efeito de auto-limpeza. O provete em causa foi colocado numa cobertura da Universidade do Minho, onde ficou durante 8 semanas. Durante esse tempo a temperatura média foi de 25°C , com 8 dias de chuva, 12 nublados e os restantes com intensa exposição solar (36 dias). A Figura 6 permite comparar a descoloração deste provete com um provete idêntico sujeito a exposição de luz ultra-violeta em laboratório.

Os resultados confirmam que a radiação solar teve um efeito muito mais pronunciado na eficácia da auto-limpeza comparativamente aos provetes que ficaram no laboratório. A explicação para o sucedido tem que ver com o facto da exposição directa permitir uma maior quantidade de radiação.

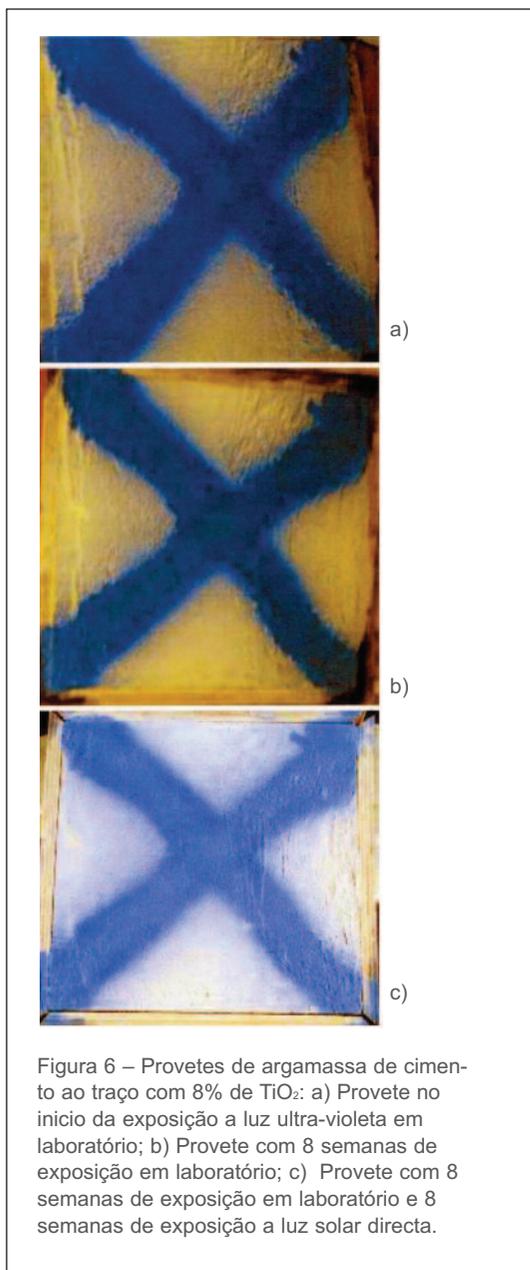


Figura 6 – Provetes de argamassa de cimento ao traço com 8% de TiO_2 : a) Provete no início da exposição a luz ultra-violeta em laboratório; b) Provete com 8 semanas de exposição em laboratório; c) Provete com 8 semanas de exposição em laboratório e 8 semanas de exposição a luz solar directa.

Tendo em conta que a radiação máxima para a zona de Guimarães é de 800 W/m^2 , e que em Julho o número máximo de horas de sol é de 15 horas, e admitindo a ocorrência de 800 W/m^2 durante 5 h, a ocorrência de 500 W/m^2 durante 5h e a ocorrência de 300 W/m^2 durante 5h. Admitindo ainda uma radiação média de 80 W/m^2 durante 15h nos dias de chuva e de 100 W/m^2 durante 15h nos dias nublados. Obter-se-á um valor total de 315.600 Wh/m^2 , o que corresponde a 15780 Wh/m^2 para o total das 8 semanas com exposição directa só de radiação UV (aprox. 5% da energia solar [15]). Isso significa que a radiação obtida com as lâmpadas UV no laboratório durante o mesmo período de 8 semanas foi 12 vezes inferior, o que permite perceber a causa da rápida descoloração da amostra referida.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos apontam para o facto da capacidade de auto-limpeza das argamassas, ser mais eficaz para uma argamassa à base de cimento, no traço 1:3 e com 2% de TiO_2 . Também que as argamassas à base de cal e metacaulino, revelaram pouca aptidão para a auto-limpeza através da foto-catálise do dióxido de titânio. As argamassas com a superfície mais lisa evidenciam uma menor eficácia de auto-limpeza. Assim como também aquelas que ficam na posição vertical, embora num ângulo ligeiramente inferior a 90° .

REFERÊNCIAS:

- [1] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* Vol.238, 1972, pp.37-38.
- [2] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Photocatalysis. Fundamentals and its Applications*, 1999, BCK Inc., Japan.
- [3] Cassar, L.; Pepe, C.; Tognon, G.; Guerrini, G.; Amadelli, R. White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. 11 th International Congress on the Chemistry of Cement, 2003, Durban
- [4] Castano, V.; Rodriguez, R. A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings. Presentation at the Nanotechnology in Crime Prevention Conference, London , 2003, England.
- [5] Husken, G.; Hunger, M.; Brouwers, H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. *Building and Environment* Vol.44, 2009, pp. 2463-2474.
- [6] Scrivener, K.; Kirkpatrick, J. Innovation in the use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research* Vol.38, 2008, pp. 128-136.
- [7] Ramirez, A.; Demeestere, K.; Belie, N.; Mantyla, T.; Levanen, E. Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes. Preparation, characterization and toluene removal potential. *Building and Environment* (in press)
- [8] Diamanti, M.; Ormellesse, M.; Pedeferrri, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research* Vol.38, 2008, pp. 1343-1353.
- [9] Poon, C.; Cheung, E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. *Construction and Building Materials* Vol.21, 2007, pp.1746-1753.
- [10] Dehn, F.; Bahnemann, D.; Bilger, B. Development of photocatalytically active coatings for concrete substrates. In: Kashino, N.; Ohama, Y. Editors. *Proceedings of the RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development*, 2004, Japan.
- [11] Lackhoff, M.; Prieto, X.; Dehn, F.; Niessner, R. Photocatalytic activity of semiconductor modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing. *Applied Catalysis B: Environmental* Vol.43, 2003, pp. 205-216.
- [12] Chen, J.; Poon, C. Photocatalytic construction and building materials. From fundamentals to applications. *Building and Environment* Vol.44, 2009, pp. 1899-1906.
- [13] Rachel, A.; Subrahmanyam, M.; Boule, P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. *Applied Catalysis B: Environmental* Vol.37, 2002, pp. 301-308.
- [14] Chen, J.; Poon, C. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates. *Journal of Environmental Management* Vol.90, 2009, pp. 3436-3442.
- [15] Zhang, S.; Song, L. Preparation of visible-light-active carbon and nitrogen codoped titanium dioxide photocatalysts with the assistance of aniline. *Catalysis Communications* Vol. 10, 2009, pp.1725-1729.