



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

José Dinis Cruz da Silva

Estudo de Tintas Autolimpantes e  
Purificadoras

José Dinis Cruz da Silva Estudo de Tintas Autolimpantes e Purificadoras

UMinho | 2013

dezembro de 2013



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

José Dinis Cruz da Silva

Estudo de Tintas Autolimpantes e  
Purificadoras

Tese de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação do  
Professor Doutor José Luís Barroso de Aguiar

e coorientação da  
Engenheira Sandra Raquel Leite da Cunha

dezembro de 2013

## **AGRADECIMENTOS**

A execução da tese aqui apresentada só foi possível devido à colaboração de algumas pessoas a quem devo os mais sinceros agradecimentos.

Ao meu orientador, Professor Doutor José Luís Barroso de Aguiar, a quem agradeço pelo seu trabalho de orientação, disponibilidade, simpatia e aconselhamento.

À minha coorientadora, Engenheira Sandra Raquel Leite da Cunha, pela sua total disponibilidade, abertura, simpatia e aconselhamento.

Ao Diretor Técnico da Indústria de Tintas Barbot, Engenheiro Químico João Braga, que forneceu a tinta e o verniz utilizados no trabalho e o seu conhecimento no manuseamento das mesmas.

Ainda um agradecimento especial ao Professor Carlos Tavares e o respetivo Departamento de Física da Universidade do Minho pela disponibilidade de materiais e equipamentos, e ensinamentos na utilização dos mesmos.

Aos meus pais, família, amigos, colegas de curso e técnicos de laboratório, que participaram diretamente ou indiretamente na elaboração desta dissertação de mestrado.



## **RESUMO**

Nas grandes cidades a humanidade confronta-se com problemas ambientais muito por causa dos gases de escape dos veículos automóveis e degradação das fachadas dos edifícios devido aos graffitis e acumulação de sujeira nas mesmas. Estes problemas provocam questões de saúde e custos mais elevados de manutenção nos edifícios. Com a introdução de nanopartículas nos materiais estes podem adquirir novas propriedades, nomeadamente a nanopartícula de dióxido de titânio, tida como responsável pela introdução de propriedades de autolimpeza e purificação do ar. A autolimpeza dos materiais evita a acumulação de sujeira, diminuindo a sua necessidade de limpeza e manutenção. Já a purificação do ar permite melhorar a sua qualidade, pela degradação de partículas nocivas. Sendo as tintas e vernizes produtos vastamente utilizados em automóveis, edifícios, mobiliário..., e estando estes na superfície destes objetos, faz todo o sentido proporcionar às mesmas estas propriedades.

Nesta investigação foram produzidas tintas com efeito fotocatalítico através da adição de 0% (referência), 11%, 22% e 33% de dióxido de titânio nanométrico a um verniz. Estudou-se ainda a capacidade aderente destas a diferentes argamassas, tais como, cal hidráulica, cal aérea, cimento, gesso e ainda estas mesmas mas com a introdução de 40% de Materiais de Mudança de Fase.

Verificou-se em todas elas uma boa capacidade aderente aos diferentes substratos, destacando-se o verniz com adição de 22% de dióxido de titânio o que apresentou maior eficiência fotocatalítica. Notou-se ainda uma diminuição da capacidade aderente das argamassas contendo Materiais de Mudança de Fase, com exceção das argamassas de gesso as quais mantiveram a capacidade em relação às argamassas de referência.

## **PALAVRAS-CHAVE:**

Tintas e Vernizes; Argamassas; Fotocatálise; Dióxido de Titânio; Materiais de Mudança de Fase.



## **ABSTRACT**

In big cities humanity is faced with environmental problems because of the exhaust gases of motor vehicles and buildings facades degradation due to the dirt accumulation and graffiti on them. These problems cause health issues and greater maintenance costs in buildings. With the introduction of nanoparticles in these materials they can acquire new properties, particularly the nanoparticle of titanium dioxide, said to be responsible for the introduction of self-cleaning and air purification properties. The self-cleaning materials prevents the accumulation of dirt, reducing their need for cleaning and maintenance. As for air purification improves air quality, by degradation of noxious particles. Being paints and varnishes products widely used in automobiles, buildings, furniture..., and these being on the surface of these objects, it makes sense to provide them with these properties.

In this study it was produced paints with photocatalytic effect by the addition of 0% (reference), 11%, 22% and 33% nano titanium dioxide to a varnish. It was also studied the adhesive ability of these to a different mortars, such as hydrated lime, hydraulic lime, cement, gypsum and again these same however with the introduction of 40% of Phase Change Materials.

It was found in all of them a good adhesive capacity to different substrates, highlighting the varnish with the addition of 22% titanium dioxide that showed the highest photocatalytic efficiency. It was also noted a decreased ability of the adhesive mortars containing Phase Change Materials, except gypsum mortars which retained the capacity in relation to the reference mortars.

## **KEY WORDS:**

Paints and Varnishes; Mortars; Photocatalysis; Titanium Dioxide; Phase Change Materials.





## ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	Enquadramento geral .....	1
1.2	Motivações e objetivos do trabalho .....	1
1.3	Estrutura da dissertação .....	2
2	ESTADO DO CONHECIMENTO .....	3
2.1	Resenha histórica .....	3
2.2	Porquê pintar .....	4
2.3	Definição e composição .....	4
2.3.1	Ligante .....	5
2.3.2	Solventes e diluentes .....	6
2.3.3	Aditivos .....	6
2.3.4	Matérias pulverulentas .....	6
2.4	Classificação das tintas .....	9
2.5	Propriedades gerais das tintas .....	11
2.6	Proteção da saúde humana e meio ambiente .....	11
3	ESTUDO DE TINTAS AUTOLIMPANTES E PURIFICADORAS .....	15
3.1	Nanotecnologia .....	15
3.2	Radiação ultravioleta .....	16
3.3	Fotocatálise .....	16
3.4	Semicondutores com propriedades fotocatalíticas .....	17
3.5	Propriedades gerais .....	20
3.5.1	Autolimpeza .....	20
3.5.2	Purificação do ar .....	21
3.6	Avaliação do conhecimento .....	24
4	MATERIAIS E METODOLOGIAS .....	25
4.1	Enquadramento .....	25
4.2	Materiais utilizados .....	25
4.2.1	Ligantes .....	26
4.2.2	Água .....	28
4.2.3	Areia .....	28
4.2.4	Superplastificante .....	29

4.2.5	Fibras.....	29
4.2.6	PCM.....	30
4.2.7	Dióxido de titânio.....	31
4.2.8	Tinta de esmalte .....	32
4.2.9	Verniz.....	32
4.3	Composições em estudo .....	33
4.3.1	Formulação das argamassas .....	33
4.3.2	Formulação da pasta de titânia.....	36
4.4	Procedimentos de ensaio .....	37
4.4.1	Ensaio de aderência.....	37
4.4.2	Ensaio de medição da eficiência fotocatalítica .....	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Poder de cobertura.....	50
5.2	Ensaio de aderência .....	53
5.3	Ensaio de absorvância .....	56
5.4	Ensaio de refletância .....	62
6	CONCLUSÕES DO ESTUDO.....	65
6.1	Trabalhos futuros.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Ocre naturais e negro de manganésio (Zuppiroli, 2001). .....	3
Figura 2: Otimização do espaçamento entre pigmentos de dióxido de titânio (Nogueira, 2009). .....	8
Figura 3: Cálice de Lycurgos com 1600 anos (Smithsonian, 2013). .....	15
Figura 4: Relação entre dimensão de partículas absorventes de UV e proteção. ....	17
Figura 5: Efeito do TiO <sub>2</sub> na autolimpeza (direita) e despoluição (esquerda) com formação de CO <sub>2</sub> como produto de reação da decomposição de poluentes (Paramés & Brito, 2010). ....	18
Figura 6: Nanopartícula de (TiO <sub>2</sub> ) na forma de anatase (PICADA, 2013). ....	19
Figura 7: Tinta nanocompósita (esquerda) e tinta de referência (direita) após quatro semanas de acumulação de sujeira, sendo que a parte central não esteve exposta à sujeira (Carneiro et al., 2012). .....	20
Figura 8: Imagem da película TiO <sub>2</sub> sol-gel sobre a tinta orgânica de fluorocarbono (esquerda) e comparação com tinta de referência (direita) (Cai et al., 2006). ....	21
Figura 9: Uma das duas unidades de teste. Tubo perfurado (p) fornece ar fresco e o exaustor (f) remove o ar poluído para análise (Costa et al., 2012). ....	22
Figura 10: Descrição do teste do parque de estacionamento no âmbito do projeto PICADA. ....	23
Figura 11: Saco de 22 kg de Cal Aérea da Calcidrata. ....	26
Figura 12: Sacos de 40 kg de cimento CEM II/B-L Classe 32,5 N da Secil. ....	27
Figura 13: Areia de rio. ....	28
Figura 14: Curva granulométrica da areia. ....	28
Figura 15: Embalagem de superplastificante Glenium 52 da BASF. ....	29
Figura 16: Fibras sintéticas de poliamida. ....	29
Figura 17: Material de mudança de fase da Devan (esquerda) e respetiva embalagem (direita). .....	30
Figura 18: Saco de AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P25 da Evonik. ....	31
Figura 19: Lata de esmalte aquoso IN & OUT da Barbot. ....	32
Figura 20: Lata de verniz PRODEXOR aquoso da Barbot. ....	33
Figura 21: Argamassa fissurada de cal hidráulica com 40% de PCM e 0% de Fibras. ....	34
Figura 22: Argamassa fissurada de cimento com 40% de PCM e 0,5% fibras. ....	34
Figura 23: Argamassas fissuradas de cal hidráulica com 40% de PCM e 0,5% fibras. ....	34

Figura 24: Quantidades de TiO <sub>2</sub> (esquerda) e água (direita) necessárias para produção da pasta de titânia. ....	37
Figura 25: Balança eletrônica (esquerda) e recipientes de plástico (direita). ....	38
Figura 26: Misturadora elétrica. ....	38
Figura 27: Tijolo cerâmico de formato normalizado (esquerda) e tijolos inseridos em água (direita). ....	39
Figura 28: Sistema de cofragem em volta do tijolo com 1 cm de altura. ....	39
Figura 29: Proteção das argamassas frescas (esquerda) e armazenamento depois de descofradas (esquerda). ....	39
Figura 30: Latas dos componentes da cola epoxídica Icosit K-101 N da Sika. ....	41
Figura 31: Máquina de perfuração elétrica (esquerda) e máquina manual de arrancamento por tração (direita). ....	42
Figura 32: Disposição das cinco amostras de C1 a C5 (esquerda) e colagem dos discos de metal (direita). ....	42
Figura 33: Fratura padrão A – Fratura adesiva entre camadas. ....	43
Figura 34: Fratura padrão B – Fratura coesiva na própria argamassa. ....	43
Figura 35: Fratura Padrão C – Fratura coesiva no tijolo. ....	44
Figura 36: Embalagem de Álcool isopropílico (2-Propanol) da Cmd Chemicals. ....	45
Figura 37: Lamínulas mergulhadas em álcool isopropílico (esquerda) e equipamento de banho de ultrassons (direita). ....	45
Figura 38: Solução aquosa de azul-de-metileno. ....	46
Figura 39: Agitador elétrico usado para agitar o frasco com corante. ....	46
Figura 40: Esquema de funcionamento do ensaio de absorvância feito pelo espectrofotômetro (ScanSCI, 2013). ....	47
Figura 41: Espectrofotômetro UV/Vis preparado para ensaios de absorvância da marca ScanSCI apoiado num agitador magnético. ....	47
Figura 42: Colocação da amostra na cuvette (esquerda) e colocação da cuvette no suporte do espectrômetro (direita). ....	49
Figura 43: Espectrofotômetro UV-Vis usado para ensaios de refletância. ....	49
Figura 44: Refletância especular (ScanSCI, 2013). ....	50
Figura 45: Diferença de tonalidades entre o esmalte (à esquerda), vernizes com TiO <sub>2</sub> (ao centro) e verniz (à direita). ....	51
Figura 46: Diferença de opacidade entre o esmalte (no topo), vernizes com TiO <sub>2</sub> (ao centro) e verniz (em baixo). ....	51

Figura 47: Verniz 33% (esquerda), verniz 22% (centro) e verniz 11% (direita).....	52
Figura 48: Verniz com 11% TiO <sub>2</sub> (em peso) em argamassa de cal hidráulica (esquerda), cimento (centro) e gesso (direita). .....	52
Figura 49: Força adesiva dos ensaios com substratos de cal hidráulica. ....	54
Figura 50: Força adesiva dos ensaios com substrato de gesso. ....	54
Figura 51: Força adesiva dos ensaios com substrato de cimento. ....	55
Figura 52: Força adesiva dos ensaios com substrato de cal aérea. ....	56
Figura 53: Espectro de absorção do corante para o verniz desde tempo 1 (0 min) até tempo 36 (175 min). ....	57
Figura 54: Espectro de absorção do corante para o verniz 11% desde tempo 1 (0 min) até tempo 65 (320 min). ....	57
Figura 55: Espectro de absorção do corante para o verniz 22% desde tempo 1 (0 min) até tempo 53 (260 min). ....	58
Figura 56: Espectro de absorção do corante para o verniz 33% desde tempo 1 (0 min) até tempo 72 (355 min). ....	58
Figura 57: Espectro de absorção do corante para o esmalte desde tempo 1 (0 min) e tempo 15 (70 min). ....	59
Figura 58: Redução relativa na concentração de azul-de-metileno em função do tempo. ....	60
Figura 59: Rapidez de degradação do corante para a composição de verniz. ....	60
Figura 60: Redução da concentração de corante ao fim de 4 horas. ....	62
Figura 61: Rapidez de degradação do corante para a duração total dos ensaios. ....	62
Figura 62: Valores do ensaio de refletância especular para as diferentes tintas.....	63
Figura 63: Concentração de corante na superfície do verniz (adsorveu). ....	64

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Características das resinas termoplásticas e termoendurecíveis (Kairalla, 2002).....	5
Quadro 2: Cor obtida a partir de pigmentos inorgânicos e orgânicos (Lambourne, 1987).....	7
Quadro 3: Tipo de tinta de acordo com a percentagem de PVC (Matos, 2006). .....	7
Quadro 4: Classificação das tintas segundo a natureza do veículo fixo (APT, 2013). .....	10
Quadro 5: Agentes cancerígenos presentes em tintas (International Agency for Research on Cancer, 1995; United Nations Centre for Human Settlements, 1997 apud Torgal & Jalali, 2010). .....	12
Quadro 6: Teor máximo de COV para tintas e vernizes (Diretiva 2004/42/CE, 2004).....	14
Quadro 7: Resistência à compressão (em MPa) para o cimento CEM II/B-L Classe 32,5N...	27
Quadro 8: Propriedades do AEROXIDE TiO <sub>2</sub> P25 da Evonik. ....	31
Quadro 9: Composição das argamassas. ....	35
Quadro 10: Resultados dos ensaios de absorvância para as diferentes composições. ....	61

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Enquadramento geral

Atualmente, o aumento da consciência sobre a necessidade de proteção da saúde humana e a preservação do meio ambiente, incluindo o ambiente construído, tem feito com que em todos os setores de atividade se procurem materiais e soluções mais sustentáveis.

A manipulação de materiais à escala nanométrica trouxe um novo mundo de oportunidades. Um dos materiais em que a comunidade científica e a indústria estão mais focados são os materiais contendo semicondutores com propriedades fotocatalíticas, em especial o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Esta nanopartícula confere novas propriedades, sendo elas a autolimpeza das superfícies e a purificação do ar do meio envolvente através do fenómeno de fotocatalise. Para ocorrer este processo é necessário que o material possuidor do semicondutor esteja em contacto com radiação ultravioleta e na presença de moléculas de água, o qual leva à formação de substâncias, tais como radicais hidróxilos ( $\text{OH}^\cdot$ ) e iões superóxidos ( $\text{O}_2^\cdot$ ) com um forte poder oxidante, os quais vão reagir com a sujidade e outros compostos orgânicos e inorgânicos, provocando a sua dissociação e contribuindo assim para a sua desintegração e limpeza da superfície dos materiais. Alguns poluentes atmosféricos como os  $\text{NO}_x$  são ainda aprisionados na superfície do material e transformados em nitratos que são depois eliminados, contribuindo assim para uma melhoria da qualidade do ar.

## 1.2 Motivações e objetivos do trabalho

As tintas estão muito presentes nas nossas vidas, utilizadas desde os tempos mais remotos para decoração das cavernas do homem primitivo e atualmente presentes nos setores mais variados, tais como, o setor da construção, indústria automóvel, indústria de móveis e madeiras, belas artes, etc. O dióxido de titânio é já vastamente utilizado pela indústria de tintas como pigmento branco. A enorme quantidade de produtos que usam tintas, a facilidade da aplicação às superfícies e reparação destas, assim como, a pequena espessura do filme seco que permite que o dióxido de titânio fique à superfície, torna as tintas uma boa escolha para a incorporação destes semicondutores.

Os objetivos da presente dissertação de mestrado são os seguintes:

- Desenvolvimento de uma tinta com capacidade fotocatalítica a partir da adição de dióxido de titânio nanométrico na forma de anatase;
- Otimização da percentagem de dióxido de titânio a adicionar à tinta tendo por base a obtenção de um maior efeito fotocatalítico;
- Avaliar a capacidade de aderência da tinta desenvolvida a diferentes tipos de argamassas;
- Comparação da tinta desenvolvida com uma tinta comercial contendo rutilo como pigmento, ao nível de eficácia fotocatalítica e da aderência a diferentes argamassas;
- Avaliação do comportamento das tintas em relação a argamassas de referência comparativamente a argamassas com material de mudança de fase.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

A estrutura da presente dissertação está dividida em seis capítulos, sendo que serão abordados de uma forma resumida. No capítulo 1 é enunciado o enquadramento do tema da dissertação e as motivações do seu desenvolvimento, onde serão definidos os objetivos e a estrutura da dissertação.

No capítulo 2 é apresentado o estado da arte sobre tintas, sendo abordada a história das tintas, a necessidade de pintar, a definição e composição das tintas, a sua classificação, as suas propriedades gerais e as preocupações humanas e ambientais das mesmas.

No capítulo 3 é apresentado um resumo de conceitos como o da nanotecnologia e do fenómeno da fotocatalise, assim como, alguns estudos sobre revestimentos com capacidade fotocatalítica.

No capítulo 4 apresentam-se os ensaios realizados nesta dissertação, os materiais utilizados e a metodologia adotada.

No capítulo 5 são expostos os resultados obtidos e a sua respetiva análise.

No capítulo 6 apresentam-se as principais conclusões e limitações deste trabalho, assim como, propostas para trabalhos futuros.



## 2 ESTADO DO CONHECIMENTO

### 2.1 Resenha histórica

O homem primitivo é apontado como o produtor das primeiras tintas há cerca de 25000 anos, aplicando-as na rocha das suas cavernas para ilustrar animais provavelmente caçados por eles. Análises químicas de pinturas em cavernas descobertas em Espanha e França mostraram que os pigmentos usados por estes eram o óxido de ferro e o óxido de manganésio (Lambourne, 1987). Contudo, nem todo o homem primitivo utilizou os mesmos pigmentos, tendo sido descobertas pinturas em outras cavernas feitas com tintas à base de gordura animal, terras coradas, pigmentos naturais tais como o ocre (Figura 1), óleos vegetais e claras dos ovos.



Figura 1: Ocre naturais e negro de manganésio (Zuppiroli, 2001).

Cerca de 4000 anos A.C. os europeus começaram a usar as primeiras tintas para construção civil feitas com base em pedra calcária queimada e misturada com água, aplicando a cal resultante nas suas casas de barro com o objetivo de as proteger e decorar (CEPE, 2013).

A revolução industrial foi o acontecimento que maior pressão exerceu no desenvolvimento tecnológico das tintas, com o aparecimento de maquinaria e estruturas de ferro com necessidades de proteção contra a corrosão (Nogueira, 2009).

Foi a partir do século XX que houve o maior desenvolvimento nas tintas, com o aparecimento de vários ligantes, tais como: resinas fenólicas em 1910-1919, resinas alquídicas em 1920-1922, resinas vinílicas e de acrílico em 1925-1931, etil-celulose e poliestireno em 1932-1937, resinas de nylon, poliuretano e melamina em 1938-1943, resinas de poliéster, epóxi e silicânicos em 1943-1951 (Freire, 2006).

## **2.2 Porquê pintar**

Pintar no interior tem como principal objetivo o valor decorativo proporcionado pelas tintas, criando ambientes mais agradáveis e atrativos. As tintas brancas ou de cores claras proporcionam, quando aplicadas em tetos ou paredes, uma melhor iluminação e conseqüentemente uma redução de custos com a iluminação. No exterior o valor decorativo passa para uma segunda importância, sendo a razão mais importante a proteção contra a corrosão (Nogueira, 2009).

Pintar sobre alvenaria evita o esfarelamento do material e a absorção de água da chuva e de sujidade. Sobre a madeira é solução para problemas de absorção de água e humidade, que geram fissuras e o apodrecimento da mesma. Sobre metal não ferroso, pintar ajuda a prolongar a vida dos sistemas de galvanização e alumínio, e sobre metal ferroso é a solução mais económica no combate à corrosão (Donadio, 2011).

## **2.3 Definição e composição**

Tinta é uma composição líquida, pastosa ou sólida, a qual quando aplicada em camada fina numa superfície, no estado em que é fornecida, após diluição ou dispersão, ou fusão, é convertida numa película sólida, contínua, corada e opaca ao fim de determinado tempo (NP-41, 1982).

De acordo com Baptista (2004), a tinta num edifício corresponde à forma mais elementar de revestimento de fachada e exerce duas funções distintas mas complementares, a primeira como sendo a de consolidação da proteção das fachadas como camada superficial, a segunda como embelezamento destas representando uma expressão plástica do edifício.

As tintas segundo a Associação Portuguesa das Tintas (APT) (2013) são compostas por quatro grandes grupos de constituintes: os ligantes (resinas), os solventes e diluentes (eventualmente água), os aditivos e as matérias pulverulentas.

### 2.3.1 Ligante

O ligante é o principal responsável pelas principais propriedades do revestimento e é composto por uma ou mais resinas, sendo este o veículo fixo. As tintas são classificadas de acordo com a natureza química do ligante, que é o constituinte mais importante. O ligante nas tintas desempenha função semelhante ao ligante nos betões.

Segundo Matos (2008) o ligante é o principal responsável pela adesão, resistência à formação de bolhas, fissuras, destacamento, calcinação, resistência à abrasão e ao desbotoamento, alastramento, nivelamento, formação da película e desenvolvimento do brilho.

As resinas estão divididas em duas classes, as termoplásticas e termoendurecíveis. As películas termoplásticas secam por simples evaporação do solvente, continuando a amolecer quando aplicadas altas temperaturas e conservam a propriedade de se redissolverem nos solventes originais da formulação. As películas termoendurecíveis, além dessa evaporação do solvente, são mais sensíveis à redissolução e possuem menores graus de amolecimento quando expostas ao calor (Donadio, 2011). As diferenças entre as propriedades das resinas termoplásticas e termoendurecíveis podem ser consultadas no Quadro 1.

Quadro 1: Características das resinas termoplásticas e termoendurecíveis (Kairalla, 2002).

Termoplásticas	Propriedade	Termoendurecíveis
-	Brilho	+
-	Teor de Sólidos	+
-	Dureza	+
-	Resistência a Solventes	+
-	Resistência ao Calor	+
+	Aplicabilidade	-
+	Custo dos Solventes	-
+	Custo por m <sup>2</sup>	-
+	Velocidade de Secagem	-

Legenda: O sinal de ( - ) corresponde a inferior e o sinal de ( + ) corresponde a superior.

### **2.3.2 Solventes e diluentes**

Os solventes e diluentes são responsáveis pelo veículo volátil da tinta. Os solventes dissolvem a resina, enquanto os diluentes (eventualmente água) reduzem a viscosidade da tinta a um nível adequado para a sua aplicação. A seleção criteriosa do solvente ou mistura de solventes influencia a lacagem da película e a velocidade de secagem.

Os solventes, diluentes e solventes latentes (produto que atua como solvente apenas na presença de verdadeiros solventes) mais utilizados são: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, solventes colorados, álcoois, ésteres e cetonas, éteres e ésteres glicólicos (Nogueira, 2009).

### **2.3.3 Aditivos**

Os aditivos são materiais normalmente adicionados em pequenas quantidades, com o objetivo de controlar uma ou mais das propriedades da tinta. Como exemplo de aditivos temos: agentes dispersantes/molhantes; secantes; biocidas; inseticidas; inibidores de corrosão; absorvedores ultravioletas (UV); anti-peles e antiespuma (APT, 2013).

### **2.3.4 Matérias pulverulentas**

#### **2.3.4.1 Pigmentos**

Os pigmentos são materiais (geralmente metálicos) sólidos, em pó, praticamente insolúveis, que conferem a cor e opacidade à tinta e influenciam muitas das suas propriedades, incluindo a durabilidade, resistência à corrosão e resistência ao fogo. Estes podem ser divididos segundo pigmentos orgânicos cuja molécula é orgânica e inorgânicos cuja molécula é constituída por um óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico, de acordo com o Quadro 2.

A proporção entre os pigmentos e o veículo numa tinta é muito importante, pois afeta características como a permeabilidade ao vapor de água, corpo, coesão, resistência à tração, opacidade e aspeto final da película. A relação entre o pigmento e veículo é feita através da determinação da concentração de pigmento em volume (Pigment Volume Concentration – PVC) segundo a Expressão 1 (Nogueira, 2009).

$$PVC [\%] = \frac{Volume(Pigmento)+Volume(Cargas)}{Volume(Pigmento)+Volume(Cargas)+Volume(Ligante)} \times 100 \quad (1)$$

Quadro 2: Cor obtida a partir de pigmentos inorgânicos e orgânicos (Lambourne, 1987).

Cor	Inorgânico	Orgânico
Preto	Carbono Preto Carbonato de Cobre Dióxido de Manganês	Anilina Preta
Amarelo	Cromatos de Zinco, Chumbo e Bário Sulfureto de Cádmio Óxidos de Ferro	Azo Amarelo de Níquel
Azul/Violeta	Azul Ultramar Azul da Prússia Cobalto Azul	Ftalocianina Azul Indanthrone Azul Carbazol Violeta
Verde	Óxido de Crómio	Ftalocianina Verde
Vermelho	Óxido de Ferro Vermelho Seleneto de Cádmio Chumbo Vermelho Cromo Vermelho	Toluidina Vermelha Quinacridona
Branco	Dióxido de Titânio Óxido de Zinco Óxido de Antimónio Carbonato de Chumbo (Básico)	-

Uma percentagem de PVC alta indica que a tinta possui pouco ligante, o que irá originar um filme poroso. Já uma percentagem de PVC baixa é sinónima de grandes quantidades de ligante, tornando o filme muito fechado (Nogueira, 2009). Matos (2006) refere que, ainda que varie de acordo com o tamanho do pigmento utilizado, os valores comuns de percentagem de PVC na obtenção de uma tinta brilhante ou mate, correspondem aos valores apresentados no Quadro 3.

Quadro 3: Tipo de tinta de acordo com a percentagem de PVC (Matos, 2006).

Tipo de Tinta	Percentagem de PVC
Brilhante	<20 %
Semi-brilhante	30 a 35 %
Acetinada	35 a 45 %
Mate	45 a 80 %

### 2.3.4.2 Cargas

As cargas são materiais sólidos em pó que permitem economizar, dado que proporcionam volume a um baixo custo e desempenham um papel ao nível do controlo do brilho, da reologia da tinta, da dureza, resistência à riscagem, permeabilidade e aderência. Tendo em consideração o tipo de carga e da impureza nela contida pode ser mais difícil a obtenção de brancos puros.

Segundo Matos (2008) as cargas mais frequentemente utilizadas são:

- Argila: calcinada proporciona maior poder de cobertura que a maioria das cargas em tintas porosas, enquanto delaminada aumenta a resistência a manchas;
- Sílica e silicatos: proporcionam excelente resistência à abrasão;
- Sílica diatomácea: controla o brilho;
- Carbonato de cálcio: pigmento de uso geral, de baixo custo e reduzido poder de cobertura;
- Talco (silicato de magnésio): é uma carga de uso geral e relativamente macia;
- Óxido de zinco: pigmento útil pela sua resistência a bolores, inibidor de corrosão e bloqueador de manchas.

Nogueira (2009) refere que otimizando o espaçamento entre os pigmentos de dióxido de titânio (Figura 2), é possível aumentar o número de partículas que dispersam a luz, aumentando assim a opacidade da tinta sem aumentar a quantidade empregue de pigmento. No caso do dióxido de titânio o espaçamento ótimo para um aumento máximo de dispersão de luz ocorre quando se usam cargas com tamanho medio entre 0,1 e 0,2  $\mu\text{m}$ .



Figura 2: Otimização do espaçamento entre pigmentos de dióxido de titânio (Nogueira, 2009).

## 2.4 Classificação das tintas

As tintas segundo Freire (2006), pela nomenclatura comercial, são geralmente classificadas por:

- Látex: Acetato de polivinila (PVA), acrílicos puros ou acrílicos associados;
- Alquídeos: Óleos ou esmaltes;
- Vernizes: Poliuretanos, copal;
- Epóxi: Tintas epóxi;
- Especiais; Borracha clorada ou lacas;
- Primários: Antioxidantes, nivelantes, fixadores de absorção ou corretores químicos e físicos.

Genericamente as tintas obtidas a partir de resinas termoplásticas são designadas por lacas, sendo que as mais empregues são: os hidrocarbonetos, as nitrocelulósicas, as vinílicas e as acrílicas. No caso das tintas obtidas a partir de resinas termoendurecíveis, as de maior aplicabilidade são: as epóxi (poliamida/poliamina), as de poliuretano (aromático/alifático) e as alquídicas (secagem ao ar e estufa) (Donadio, 2011). Tintas plásticas e esmaltes são as designações vulgarmente utilizadas para agrupar as tintas aquosas para acabamento de paredes e as tintas à base de solvente para acabamento de ferro e madeira (Nogueira, 2009).

De acordo com a APT (2013), as tintas são geralmente classificadas de acordo com o seu principal ligante (veículo fixo): i) Ligante Natural; ii) Derivados Celulósicos, iii) Derivados da Borracha, iv) Vinílicos e Acrílicos (Policloretos de Vinilo - PVC), v) Alquídicos (Gliceroftálicos), vi) Poliésteres, vii) Fenólicos, viii) Epoxídicos, ix) Amínicos, x) Poliuretanos, como está descrito no Quadro 4.

A norma NP-42 (1982) refere que as tintas também podem ser classificadas segundo a natureza do veículo volátil. Segundo a natureza do veículo volátil estas podem ser classificadas como tinta aquosa e tinta de base solvente. Segundo o Guia para a Redução de COV (compostos orgânicos voláteis) nas Tintas Decorativas da CEPE (Conselho Europeu da Indústria das Tintas, Tintas de Impressão e Tintas para Belas Artes), dá-se a designação de tinta aquosa quando a viscosidade desta é ajustada com água e tinta de base solvente quando a viscosidade é ajustada através de um solvente orgânico.

Quadro 4: Classificação das tintas segundo a natureza do veículo fixo (APT, 2013).

<p><b>Ligante Natural</b> – óleos secativos naturais ou resinas produzidas por árvores resinosas. Muito usado no passado e com aplicação na restauração de móveis e nas cores de belas artes.</p>
<p><b>Derivados Celulósicos</b> – obtidos por modificação da celulose. Produtos já pouco utilizados, com exceção da nitrocelulose.</p>
<p><b>Derivados da Borracha</b> – obtidos por modificação da borracha natural. Produtos que apresentam excelente resistência à água, utilizados em ambientes corrosivos ou marítimos.</p>
<p><b>Vinílicos e Acrílicos (Policloreto de Vinilo - PVC)</b> – a seleção dos monómeros permite a adaptação a diversas aplicações (os derivados acrílicos têm uma maior estabilidade que os derivados vinílicos). Ligantes utilizados principalmente em tintas de emulsão aquosas.</p>
<p><b>Alquídicos (Gliceroftálicos)</b> – obtidos a partir de óleos naturais mais ou menos modificados por outras substâncias. Ligantes que endurecem (curam) à temperatura ambiente, pela ação do oxigênio ou por reação com outras resinas com o auxílio de calor.</p>
<p><b>Poliésteres</b> – obtidos por reação entre os poliácidos e os poliálcoois, não contêm derivados de óleos naturais. Ligantes que endurecem (curam) por poli condensação interna ou com aminas reativas.</p>
<p><b>Fenólicos</b> – produtos da reação de fenóis com aldeídos. Raramente usados como ligante isolado devido a serem duros e quebradiços. Utilizam-se quando quimicamente modificados ou em combinação com outras resinas compatíveis.</p>
<p><b>Epoxídicos</b> – os grupos epóxido destas resinas reagem por mecanismo de adição com diversos grupos químicos. Ligantes que endurecem à temperatura ambiente ou em estufa, dependendo da natureza do outro componente reacional.</p>
<p><b>Amínicos</b> – produtos da reação de aldeídos com derivados aminados (ureia, melamina). Raramente se usam isolados, geralmente em combinação com outras resinas contendo grupos reativos.</p>
<p><b>Poliuretanos</b> – obtidos por adição entre compostos contendo grupos isocianato e um outro com funções reativas. A reação faz-se à temperatura ambiente e é necessário preparar a mistura dos dois componentes imediatamente antes da sua utilização.</p>



## 2.5 Propriedades gerais das tintas

As propriedades fundamentais das tintas são a sua opacidade ou poder obliterante e a sua durabilidade, sendo que a sua consistência e aplicabilidade também são importantes. Segundo APT (2013), a avaliação das propriedades de desempenho ligadas à função e à durabilidade do revestimento dependem:

- Tempo de Secagem: a tinta deverá secar o mais rapidamente possível, com o objetivo de não se depositarem impurezas, podendo modificá-la quimicamente;
- Aderência ao Substrato e entre Camadas: deve possuir um forte poder aderente a qualquer superfície;
- Resistência Mecânica: dureza, resistência à riscagem, resistência ao choque, à quadrícula e à abrasão;
- Aspetto: textura, cor, brilho inicial e brilho após envelhecimento;
- Durabilidade: deve manter a sua cor original e as suas características de proteção o máximo de tempo;
- Resistência à corrosão, às agressões químicas e biológicas: uma tinta desempenha um forte papel na resistência a corrosão nas superfícies exteriores e um papel fundamental contra os agentes biológicos no interior de hospitais, por exemplo;
- Resistência ao calor, resistência à humidade: eficaz barreira contra a penetração da água;
- Resistências a agressões específicas em função do uso: no caso de uma tinta especial, por exemplo uma tinta intumesciente, esta deve retardar a chama e proteger a estrutura.

As tintas são materiais complexos e se queremos compreendê-las e entender a melhor forma de as utilizar é necessário usarmos algum do nosso tempo para estudarmos e compreendermos as relações causa-efeito entre composição, propriedades e comportamento final (Nogueira, 2009).

## 2.6 Proteção da saúde humana e meio ambiente

Nos últimos anos tem-se vindo a assistir a um aumento da consciência sobre a necessidade de proteção da saúde humana e da preservação do meio ambiente, muito por culpa da descoberta de agentes cancerígenos e agentes poluentes, acerca dos quais nada se sabia até então.

O CEPE refere que as emissões efetuadas pelos meios de transporte são a mais importante fonte de poluição do ar, com os veículos a gasolina e a gasóleo a emitirem uma variedade de poluentes, tais como: Óxidos de Nitrogénio (NOx), Monóxido de Carbono (CO) e partículas, bem como compostos orgânicos voláteis (COV), estes últimos também ligados ao uso de solventes na indústria das tintas. Compostos Orgânicos Voláteis (COV), como o nome indica é um composto orgânico, com ponto de ebulição inicial à pressão normal de 101,3 kPa, igual ou inferior a 250°C. A ação solar nos NOx e COV leva à formação de ozono ao nível do solo, sendo este um poluente capaz de percorrer uma grande distância.

Salazar (2007) ao analisar as emissões de COV em tintas com base solvente e com base aquosa concluiu que as tintas com base solvente apresentavam uma emissão de COV 520 vezes superior às de base aquosa.

Até ao início do século XX a maioria das construções eram feitas com base em materiais naturais, sendo que agora são correntemente utilizados materiais produzidos industrialmente e estes podem conter substâncias químicas como metais pesados (Quadro 5) e COV. A nível legislativo o Decreto-lei nº 181/2006, de 6 de setembro, transpõe para a ordem jurídica portuguesa a Diretiva nº 2004/42/CE, de 21 de abril de 2004, que limita o teor de COV em tintas e vernizes (Quadro 6). Apenas em julho de 2007 é que o Ministério do Ambiente, por meio do Despacho nº 17.141/2007, aprovou um programa para controlo da aplicação do referido decreto-lei (Torgal & Jalali, 2010).

Quadro 5: Agentes cancerígenos presentes em tintas (International Agency for Research on Cancer, 1995; United Nations Centre for Human Settlements, 1997 apud Torgal & Jalali, 2010).

<b>Agente Cancerígeno</b>	<b>Fonte</b>
Cromo	Primários e Tintas
Cádmio	Pigmentos
Benzeno	Solventes
Cloreto de Metileno	Decapantes
Estireno	Solventes Orgânicos
Níquel	Pigmentos
Chumbo	Primários, Secantes e Pigmentos

De acordo com o CEPE as principais opções para os fabricantes de tintas e vernizes diminuir o teor de compostos orgânicos voláteis (COV) presente nas tintas e vernizes, passa por substituírem os produtos de base solvente por produtos aquosos, reduzirem o teor de solventes nos produtos de base solvente, e reduzirem o teor de solventes nos produtos aquosos. Quanto ao uso de metais pesados, alguns destes já foram completamente removidos das formulações das tintas e vernizes e os restantes devem ser substituídos com o aparecimento de outros componentes capazes de desempenhar função semelhante e com propriedades semelhantes.

Quadro 6: Teor máximo de COV para tintas e vernizes (Diretiva 2004/42/CE, 2004).

Produtos	Tipo	Fase I (g/l (*)) (a partir de 1.1.2007)	Fase II (g/l (*)) (a partir de 1.1.2010)
Tintas mate para paredes e tetos interiores (brilho <25@60°)	BA	75	30
	BS	400	30
Tintas brilhantes para paredes e tetos interiores (brilho >25@60°)	BA	150	100
	BS	400	100
Tintas para paredes exteriores de substrato mineral	BA	75	40
	BS	450	430
Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira ou metal	BA	150	130
	BS	400	300
Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores, incluindo lasures opacas	BA	150	130
	BS	500	400
Lasures com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	BA	150	130
	BS	700	700
Primários	BA	50	30
	BS	450	350
Primários fixadores	BA	50	30
	BS	750	750
Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	BA	140	140
	BS	600	500
Produtos de revestimento reativos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos	BA	140	140
	BS	550	500
Produtos de revestimento multicolor	BA	150	100
	BS	400	100
Produtos de revestimento de efeito decorativo	BA	300	200
	BS	500	200

(\*) g/l no produto pronto a utilizar

Legenda: BA: Tintas com viscosidade ajustada por água; BS: Tintas com viscosidade ajustada por solventes orgânicos.

### 3 ESTUDO DE TINTAS AUTOLIMPANTES E PURIFICADORAS

#### 3.1 Nanotecnologia

O prefixo “nano” deriva da palavra Grega “nanos”, que significa literalmente anão. Um nanómetro (nm) é equivalente a um bilionésimo de um metro, mais concretamente  $10^{-9}$  m. Por exemplo, um cabelo humano tem cerca de 80,000 nanómetros de largura, e um glóbulo vermelho tem cerca de 7000 nanómetros de largura. Os átomos individuais estão abaixo de um nanómetro em tamanho, enquanto muitas moléculas, incluindo algumas proteínas são superiores a um nanómetro (Bakker, 2008).

Nanotecnologia é considerada como uma das principais tecnologias do futuro. O termo nanotecnologia é referido como o fabrico, análise e a utilização de estruturas como por exemplo, partículas, camadas ou tubos com menos de 100 nanómetros (nm). O fabrico artificial de nano partículas e sistemas de nano escala introduziram novas perspetivas para o desenvolvimento de novos produtos e novas aplicações (Mathiazhagan & Joseph, 2011). Segundo Cruz (2009), a primeira medição à nanoescala foi realizada na década de 1910 por Zsgmondy, tendo este observado partículas menores do que um micrón e definido a medida de um bilião de vezes menor que o metro, a qual chamaria de nanómetro. Recentemente, descobriu-se que os romanos já dominavam esta arte, quando estes fizeram um cálice de vidro há 1600 anos, que mudava de cor conforme o líquido nele contido, através da impregnação no vidro de nanopartículas de ouro e prata com um tamanho de 50 nanómetros (Figura 3).



Figura 3: Cálice de Lycurgos com 1600 anos (Smithsonian, 2013).

Em geral todas as nanotecnologias práticas atuais são aquelas que utilizam nanopartículas nos chamados nanomateriais e características em tamanho nanométrico nos circuitos integrados. Tanto se pode chamar de nanomateriais aqueles com dimensão à nanoescala bem como aqueles que contêm partículas nanométricas (Bakker, 2008). No setor da construção a nanotecnologia tem vindo a afirmar-se através do uso nanopartículas com propriedades fotocatalíticas (Torgal & Jalali apud Azevedo, 2010).

Como é do conhecimento geral, muitas tintas para exterior e interior contêm biocidas e aditivos para a proteção contra a deterioração microbiana, física e química. A indústria de tintas não só investiga melhores tintas com biocidas degradáveis, como também consideram a utilização de nanopartículas de prata, cobre, óxido de zinco e dióxido de titânio como aditivos para a proteção da tinta contra a degradação microbiana, física e química. No futuro os biocidas degradáveis devem ser substituídos por nanomateriais (Kaiser et al., 2013). Estes mesmos autores referem que resultados iniciais sugerem que a utilização de nanomateriais em tintas não resultará num maior nível de exposição e que não haverá um maior risco para a saúde comparativamente aos produtos convencionais.

### **3.2 Radiação ultravioleta**

A radiação ultravioleta (UV) é uma onda eletromagnética não-ionizada, sendo esta composta por três faixas: a faixa UV-C com comprimento de onda de 100 a 280 nm, a faixa UV-B de 280 a 320 nm e a faixa UV-A de 320 a 400 nm. Da radiação solar apenas 4% do que chega à superfície terrestre é radiação ultravioleta, composta por 96% de UV-A, 4% de UV-B e a UV-C regra geral não chega ao solo (Koller, 1965; INIRC, 1985 apud Silva, 2008).

### **3.3 Fotocatálise**

Segundo Paramés & Brito (2010), a fotocatálise é um fenómeno que ocorre quando um composto, denominado de semicondutor com propriedades fotocatalíticas, sofrendo o efeito da luz solar, mais concretamente radiação ultravioleta (UV), acelera a velocidade de reação química, sem este ser consumido. Estes podem ser adicionados a vários materiais, criando-lhes a propriedade de decomporem poluentes atmosféricos quando atingidos por luz.

Quanto mais pequenas e mais finas forem as partículas absorventes de radiação ultravioleta (UV), melhor será a proteção das superfícies, como exemplo na Figura 4, tornando estas superfícies mais duráveis.

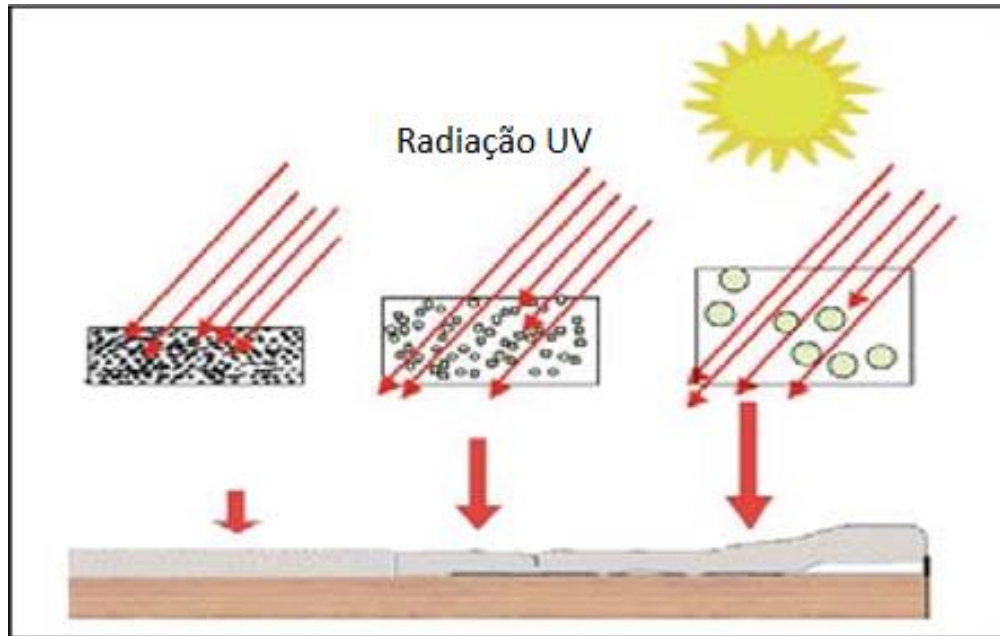


Figura 4: Relação entre dimensão de partículas absorventes de UV e proteção.

Segundo Rabek (1995), as tintas de parede com ligantes orgânicos, tais como, misturas de acrílico, acetato de vinilo, estireno e ácidos gordos insaturados, são sensíveis às fotoreações, pelo que devem ser evitadas, além de poderem gerar produtos não desejados durante a irradiação.

### 3.4 Semicondutores com propriedades fotocatalíticas

Os semicondutores com propriedade fotocatalítica apresentam uma absorvência espectral que se situa no espectro de radiação ultravioleta. Quando aplicados no exterior a fotocatalise não tem problemas em ocorrer devido à radiação UV proveniente do sol. Contudo, no interior dos edifícios as simples lâmpadas fluorescentes têm dificuldades em fornecer a radiação UV necessária pelo que a eficiência dos semicondutores pode ser reduzida. Neste último caso, a solução pode passar por aumentar a sensibilidade destes semicondutores para o espectro de luz visível com a introdução de outros elementos químicos, que façam com que o conjunto absorva uma maior gama de comprimentos de onda, desde que não resulte numa molécula instável ou insegura (Paramés & Brito, 2010).

Os semicondutores com propriedades fotocatalíticas mais conhecidos são o Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o Óxido de Zinco ( $\text{ZnO}$ ), o Óxido de Ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), o Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) e o Seleneto de Cádmio ( $\text{CdSe}$ ) (Torgal & Jalali apud Azevedo, 2010).

Atualmente, o fotocatalizador referido como o mais eficiente e mais utilizado é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (Paramés & Brito, 2010). De acordo com Pereira et al. (2009), este semicondutor quando exposto aos raios ultravioletas UV-A da luz solar (320 a 400nm), na presença de moléculas de água leva à formação de substâncias, radicais hidróxilos ( $\text{OH}^-$ ) e iões superóxidos ( $\text{O}^{2-}$ ), que possuem um forte poder oxidante e que vão reagir com as impurezas ou outros compostos orgânicos e inorgânicos, provocando a sua dissociação contribuindo para a sua desintegração (figura 5). Quando sujeito à radiação ultravioleta o  $\text{TiO}_2$  ainda é capaz reduzir o ângulo de atrito interno da água (em alguns casos 80%), tornando a superfície do material hidrofílica, o que contribui para a autolimpeza da superfície (Figura 5).

O dióxido de titânio com propriedades fotocatalíticas é encontrado maioritariamente na sua forma cristalográfica de anatase e rutilo. Na forma de rutilo, o  $\text{TiO}_2$  é vastamente utilizado na indústria das tintas sobre a forma de pigmento que confere a cor branca devido ao seu elevado índice de refração (Paramés & Brito, 2010), enquanto na forma de anatase (Figura 6) é utilizado para aplicações fotocatalíticas (PICADA, 2013).

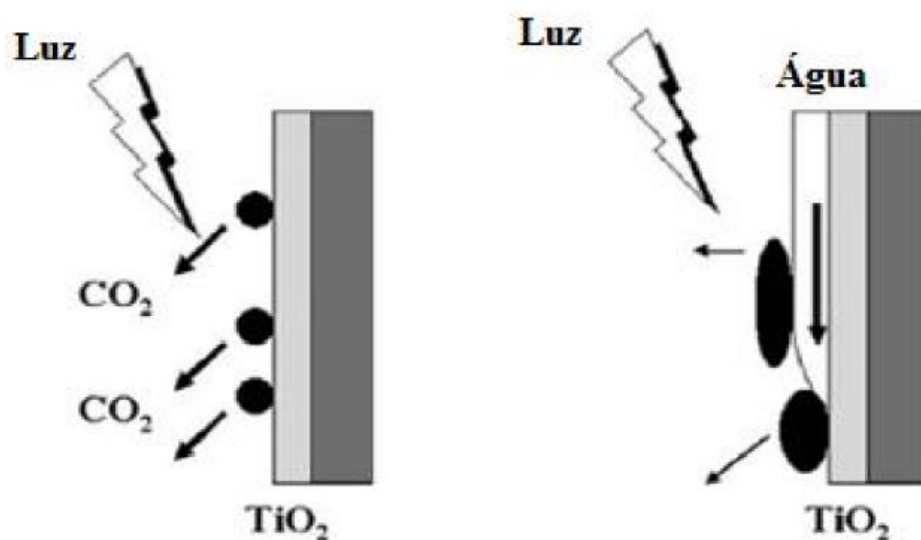


Figura 5: Efeito do  $\text{TiO}_2$  na autolimpeza (direita) e despoluição (esquerda) com formação de  $\text{CO}_2$  como produto de reação da decomposição de poluentes (Paramés & Brito, 2010).



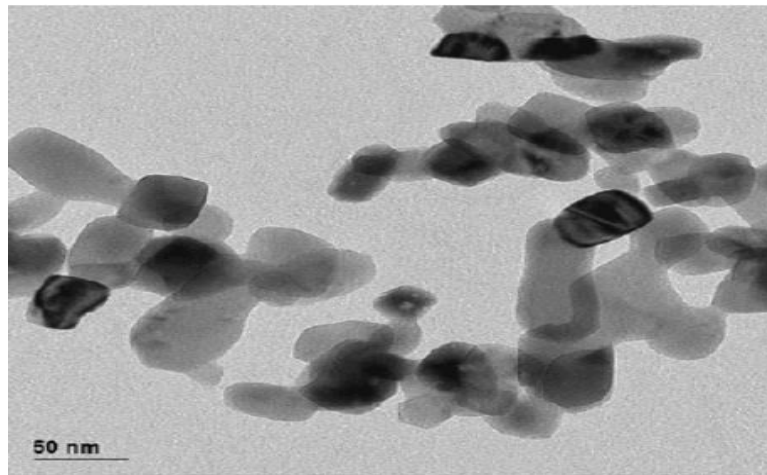


Figura 6: Nanopartícula de ( $\text{TiO}_2$ ) na forma de anatase (PICADA, 2013).

O nano- $\text{TiO}_2$ , o nano- $\text{SiO}_2$  e o nano- $\text{ZnO}$  têm sido os pigmentos com maior sucesso na aplicação das nanotecnologias na pintura de paredes interiores (Wang et al., 2007). Regulando a dosagem de dispersante, as nanopartículas são dispersas homogeneamente na tinta (Wang et al., 2007). Controlando a dosagem de nano- $\text{TiO}_2$  e a concentração de pigmento em volume (PVC), consegue-se otimizar propriedades, tais como dureza, resistência à abrasão, estabilidade de armazenamento e relação de contraste e brilho (Wang et al., 2007). Segundo Pereira et al. (2009) estudos constataram que o rutilo quando incorporado em blocos de pavimento, apresenta melhores resultados na remoção de Óxido de Azoto ( $\text{NO}_x$ ), apesar de ser menos fotoactivo que a anatase.

Segundo Tavares et al. (2009) e J. Marques et al. (2013), uma das formas de analisar o comportamento fotocatalítico das nanopartículas de dióxido de titânio em meio laboratorial, é submetê-las a ensaios de absorvância através de um espectrofotómetro. Para tal é necessário um corante, atuando como um poluente orgânico, o qual irá ser foto-degradado (redução da concentração inicial). O corante mais correntemente utilizado é o azul-de-metileno embora outras investigações (Tavares et al., 2007) usem a rodamina B. Para monitorizar a concentração do corante em função do tempo, diversos autores recorrem à lei de Beer-Lambert.

## 3.5 Propriedades gerais

### 3.5.1 Autolimpeza

Revestimentos autolimpantes, como o nome sugere, apresentam uma propriedade funcional especial e o termo efeito Lótus (folha de Lótus) e autolimpeza são sinónimos. Embora aplicadas a superfícies que possam estar sujas a água da chuva é suficiente para as limpar, tornando-se desnecessário serem limpas manualmente. Nos últimos anos, os revestimentos autolimpantes usando o semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) têm atraído consideravelmente a atenção da comunidade científica e do setor industrial (Mathiazhagan & Joseph, 2011).

Segundo Carneiro et al. (2012) existem duas abordagens para as aplicações de autolimpeza envolvendo as tintas: super-hidrofobicidade e super-hidrofilicidade. Na super-hidrofobicidade, com a adição de polímeros fluorados ou aditivos, a água forma gotas esféricas que rolam para baixo e levam com elas a sujidade acumulada na superfície. Na super-hidrofilicidade, com a adição de certos tipos de dióxido de titânio, a absorção de água por fotoindução combinada com atividade fotocatalítica cria uma elevada molhabilidade da superfície promovendo degradação oxidativa de compostos orgânicos. Carneiro et al. (2012) desenvolveu uma tinta acrílica autolimpante com a adição de nanosílica (*fumed* sílica) dispersa na matriz polimérica. O desempenho autolimpante foi mantido durante o período de teste de 1 mês com vários ciclos de molhagem/secagem, obtendo uma tinta com pouca acumulação de sujidade em relação a matéria orgânica e inorgânica (Figura 7). A incorporação da sílica na formulação da tinta permitiu ainda a redução do ligante polimérico, mantendo a tinta as suas propriedades, tais como, permeabilidade à água e retenção da cor.



Figura 7: Tinta nanocompósita (esquerda) e tinta de referência (direita) após quatro semanas de acumulação de sujidade, sendo que a parte central não esteve exposta à sujidade (Carneiro et al., 2012).

Um estudo envolvendo sol-gel, processo que usa precursores químicos para a produção de revestimentos cerâmicos e de vidro a baixas temperaturas, conjuntamente com uma camada de  $\text{TiO}_2$  na forma de anatase (Figura 8), quando aplicado a um substrato de tinta orgânica de fluorocarbono, revelou que o revestimento  $\text{TiO}_2$  sol-gel apresenta um ângulo de contacto quase nulo com a água mesmo sem exposição solar, sendo a propriedade super-hidrofílica mantida na presença de luz solar. Com estas propriedades fotocatalítica e hidrofílica, os resíduos na superfície foram oxidados ou simplesmente lavados pela água da chuva. Este resultado só foi possível devido à camada sol-gel que atua como ligante das partículas de dióxido de titânio e em segundo lugar como barreira para prevenir danos no substrato provocado pela reação fotocatalítica (Cai et al., 2006).

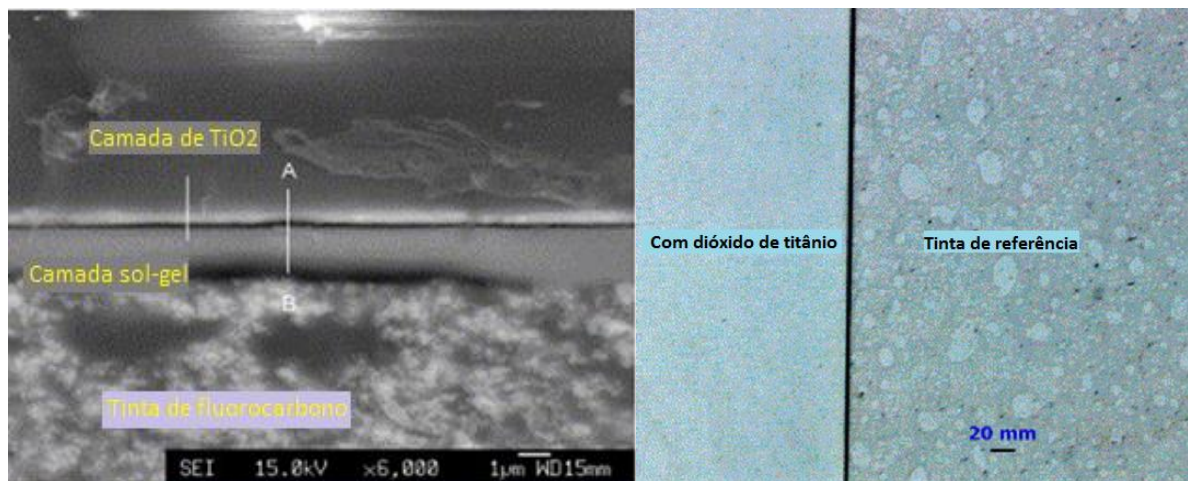


Figura 8: Imagem da película  $\text{TiO}_2$  sol-gel sobre a tinta orgânica de fluorocarbono (esquerda) e comparação com tinta de referência (direita) (Cai et al., 2006).

### 3.5.2 Purificação do ar

Segundo Coelho (2012), o ar interior das habitações é muitas vezes mais poluído que o ar exterior, sendo que os humanos passam em média mais de 80 % do seu tempo dentro de espaços interiores como por exemplo casa, escola e escritório. Muito por culpa de tintas, colas, vernizes, detergentes, adesivos, carpetes, papel de parede e velas perfumadas, responsáveis pela emissão de substâncias nocivas, incluindo o benzeno e o formaldeído, somos cada vez mais vítimas de doenças ou alergias respiratórias, sendo que 10% das crianças com menos de 10 anos já sofreram de problemas relacionados com asma, o que nos leva à procura de novos materiais e soluções para melhorar a qualidade do ar que se respira.

Um estudo realizado por Breitbach (2011) analisou a adição de dióxido de titânio nanométrico, sobre a forma de anatase por ser termicamente mais estável, numa tinta exterior para superfícies argamassadas. Foram utilizados diferentes teores de  $\text{TiO}_2$ : 3%, 5%, 7% e 10% em relação ao ligante. Depois das amostras submetidas a um aparelho de medição do agente poluente Óxido de Azoto ( $\text{NO}_x$ ), concluiu-se que existe degradação do agente poluente em todas as amostras, sendo que o teor de 3% de  $\text{TiO}_2$  foi o que obteve melhores resultados.

Um estudo recente de Costa et al. (2012) numa indústria de criação de suínos, em que as paredes de uma das unidades foram pintadas com uma tinta contendo dióxido de titânio ( $70 \text{ g/m}^2$ ) sobre efeito de lâmpadas ultravioleta UV-A (Figura 9), revelou que há um decréscimo da concentração e emissão de metano ( $\text{CH}_4$ ) e de partículas poluentes inaláveis  $\text{PM}_{10}$  na unidade de teste. A taxa de conversão alimentar (apetite) dos leitões foi melhorada, provavelmente pela criação de uma melhor qualidade de ar, criando assim uma maior produtividade na indústria de criação de suínos.



Figura 9: Uma das duas unidades de teste. Tubo perfurado (p) fornece ar fresco e o exaustor (f) remove o ar poluído para análise (Costa et al., 2012).

Testes à escala laboratorial nem sempre conduzem a resultados semelhantes quando aplicados a uma escala macro. Com base nesta informação o projeto “PICADA” (Photocatalytic Innovative Coverings Application for Depollution Assessment) decidiu criar um teste laboratorial em escala real para testar o poder de despoluição de uma tinta branca acrílica tratada com 10% dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), fornecida pela Millennium Chemicals.

Este teste foi realizado num parque de estacionamento interior (Figura 10) contendo gases de escape de um carro, tais como, Óxido de Azoto ( $\text{NO}_x$ ), Dióxido de Enxofre ( $\text{SO}_2$ ), Monóxido de Carbono (CO), Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) e Compostos Orgânicos Voláteis (VOC). O teto de  $322 \text{ m}^2$  do parque foi equipado com 20 lâmpadas emissoras de radiações UV-A e UV-B e pintado com a tinta fotocatalítica. Os resultados mostraram uma remoção de Óxido de Azoto (NO) e Dióxido de Azoto ( $\text{NO}_2$ ) com valores de 19% e 20% respetivamente, comparativamente ao mesmo teste mas sem o uso da tinta fotocatalítica. Este mesmo teste foi realizado numa escala laboratorial com temperatura a  $23^\circ\text{C}$  e humidade relativa de 20%, tendo-se observado uma maior atividade fotocatalítica, o que sugere que o comportamento fotocatalítico é melhor em laboratório, o que leva por vezes a uma sobrestimação da capacidade fotocatalítica de um material contendo  $\text{TiO}_2$  (PICADA, 2013; Maggos, 2007).

No projeto PICADA (2013) foram ainda desenvolvidas duas tintas aquosas. Uma com siloxano, ligante polimérico que é resistente (não decomposto pela ação fotocatalítica) ao efeito fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  e uma de silicato. Pirola et al. (2011), revelaram que a tinta de siloxano desenvolvida no projeto PICADA é a que tem atividade fotocatalítica mais duradoura, enquanto que a de silicato é mais eficaz na degradação do  $\text{NO}_x$ .

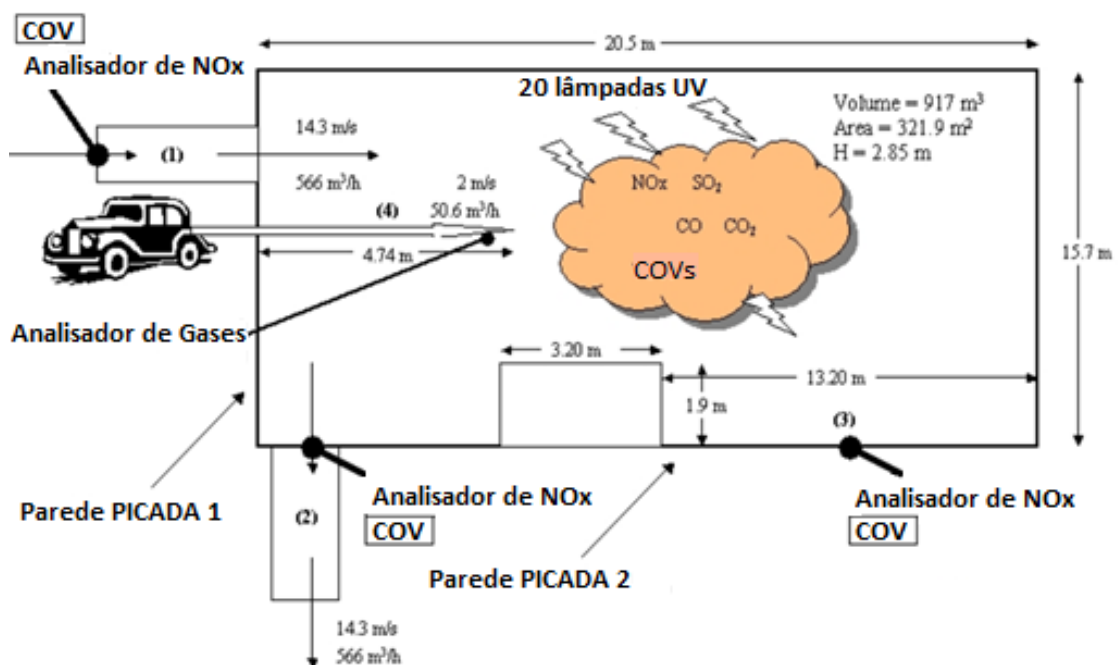


Figura 10: Descrição do teste do parque de estacionamento no âmbito do projeto PICADA.

Uma investigação (Salthammer & Fuhrmann, 2007) usando três tintas comercialmente disponíveis de base aquosa contendo o semicondutor dióxido de titânio, expostas a luz artificial para simular a luz interior de um edifício através de um foto-reator, revelou uma remoção de gases NO<sub>2</sub> satisfatória quando houve trocas de ar com o exterior e de formaldeído quando não houve trocas de ar com o exterior e quando testado em concentrações elevadas. Quanto a compostos orgânicos voláteis e monóxido de carbono não se verificou nenhuma redução.

### **3.6 Avaliação do conhecimento**

Pode-se concluir que existem algumas nanopartículas com propriedades fotocatalíticas no mercado. No que respeita às tintas a nanopartícula com maior aceitação tanto no meio académico como no setor industrial é o dióxido de titânio. Este semicondutor possui a propriedade de autolimpeza das superfícies e de purificação de alguns poluentes atmosféricos. Existem ainda poucos estudos sobre tintas com propriedades autolimpantes e purificadoras com a adição de semicondutores. Diversos estudos, como o de Salthammer & Fuhrmann (2007), sobre a propriedade purificadora das tintas com adição de dióxido de titânio à escala nanométrica na presença de luz ultravioleta mostraram um forte poder de remoção de gases como o Óxido Nítrico mas sem nenhuma degradação de compostos orgânicos voláteis, e em alguns casos até aumentando a emissão de produtos indesejados. Neste último caso esta emissão de produtos indesejados pode baixar com o tempo de uso e segundo Auvinen & Wirtaen (2008) devem ser evitados materiais orgânicos em ligantes e aditivos já que são decompostos pela ação fotocatalítica, emitindo COV devido à degradação da tinta.

As tintas fotocatalíticas, ainda se encontram a dar os primeiros passos de vida, com formulações ainda não estando otimizadas e a necessitarem de mais estudos.

## **4 MATERIAIS E METODOLOGIAS**

### **4.1 Enquadramento**

Sendo esta uma dissertação de mestrado que tem por base uma metodologia experimental, este capítulo tem como principal objetivo descrever a metodologia utilizada nos diferentes ensaios realizados, assim como, os materiais e os equipamentos necessários à sua realização.

Tendo como objetivo a criação de uma tinta com propriedades fotocatalíticas, optou-se por utilizar um verniz comercial em vez de uma tinta comercial, simplificando assim a perceção na formulação destas, já que um verniz é a base de uma tinta sendo que esta não possui material sólido como os pigmentos e cargas. A percentagem de adição de dióxido de titânio ao verniz teve por base um esmalte já comercializado com dióxido de titânio nanométrico na forma de rutilo, tendo este na sua composição cerca de 21,9% de  $\text{TiO}_2$  na forma de rutilo e uma percentagem de 0,3 a 1,7% de  $\text{TiO}_2$  na forma de anatase. Com base neste dado optou-se por adicionar diferentes percentagens de dióxido de titânio na forma de anatase, 11%, 22% e 33%, assim como uma composição de referência (0% de  $\text{TiO}_2$ ). Como substrato da pintura optou-se por utilizar diferentes tipos de argamassas, sendo estas à base de cal hidráulica, cal aérea, cimento e gesso, sendo que algumas foram aditivadas com PCM (Phase Change Materials) e outras sem qualquer incorporação de PCM, de modo a analisar a aderência da pintura a estes substratos.

### **4.2 Materiais utilizados**

Os materiais utilizados na elaboração deste trabalho experimental foram ligantes, tais como, cal hidráulica, cal aérea, cimento Portland e gesso. Foram ainda utilizados materiais como água, areia de rio, superplastificante, fibras sintéticas, PCM, tijolos, dióxido de titânio nanométrico na forma de anatase, esmalte, verniz, cola epoxídica, azul-de-metileno e álcool isopropílico.

## 4.2.1 Ligantes

### 4.2.1.1 Cal hidráulica

A cal hidráulica utilizada para o fabrico das argamassas à base de cal hidráulica foi produzida pela SECIL com o nome comercial MARTIGANÇA HL5, é constituída maioritariamente por silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio e hidróxido de cálcio, apresentando-se na forma de pó e com cor cinzenta. Esta foi classificada como sendo uma a cal hidráulica natural HL5 segundo a norma NP EN 459-1. Além de possuir presa hidráulica, apresenta também presa por carbonatação.

### 4.2.1.2 Cal aérea

A cal aérea utilizada como ligante nas argamassas à base de cal aérea foi produzida pela Calcidrata Industrias de Cal S.A., é constituída por um pó seco, extremamente fino e de elevado grau de brancura (Figura 11). Esta é uma cal hidratada ou cal apagada, com 90% de grau de pureza e massa volúmica aparente de 1100 kg/m<sup>3</sup>.



Figura 11: Saco de 22 kg de Cal Aérea da Calcidrata.



### 4.2.1.3 Cimento

Para a elaboração das argamassas de cimento foi escolhido o cimento mais utilizado para o fabrico de argamassas de revestimentos interiores, conhecido como cimento Portland de calcário, de cor cinzenta, produzido pela Secil, sendo este comercialmente designado por CEM II/B-L Classe 32,5N (Figura 12). É constituído por 65% a 75% de clínquer Portland, 21% a 35% de calcário e 0% a 5% de outros constituintes.



Figura 12: Sacos de 40 kg de cimento CEM II/B-L Classe 32,5 N da Secil.

No Quadro 7 podem-se consultar os valores referentes à resistência à compressão para este cimento aos 2, 7 e 28 dias. Estes valores foram retirados da respetiva ficha técnica.

Quadro 7: Resistência à compressão (em MPa) para o cimento CEM II/B-L Classe 32,5N.

Resistência à compressão (MPa)				
Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência		NP EN 196-1
2 Dias	7 Dias	28 Dias		
-	≥ 16	≥ 32 e ≤ 52,5		

### 4.2.1.4 Gesso

O gesso seleccionado para a produção de argamassas à base de gesso foi produzido pela SIVAL, comercialmente designado de Dias Pereira, apresentando-se em forma de pó e com cor branca.

## 4.2.2 Água

Toda a água utilizada na elaboração deste trabalho foi proveniente da rede de águas públicas da cidade de Guimarães, recolhida no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

## 4.2.3 Areia

A areia escolhida foi uma areia de rio tratada, muito fina, siliciosa e monogranulométrica, com tamanho médio de partícula  $439,39 \mu\text{m}$  (Figura 13). A distribuição granulométrica da areia e a respetiva curva podem ser consultadas na Figura 14.



Figura 13: Areia de rio.

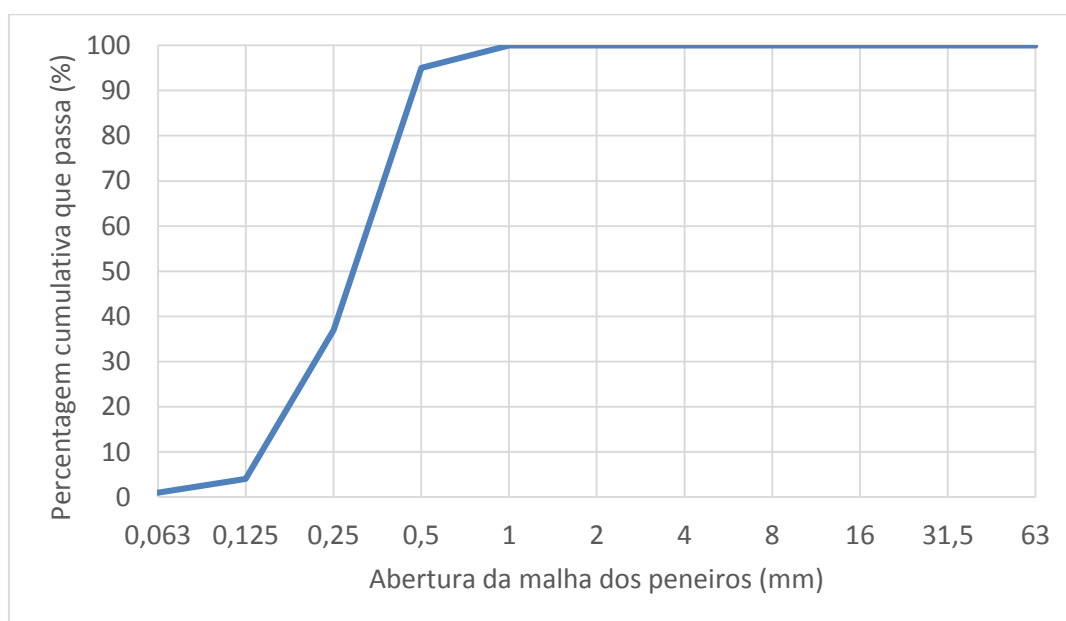


Figura 14: Curva granulométrica da areia.

#### 4.2.4 Superplastificante

O superplastificante utilizado na formulação das argamassas foi produzido pela BASF (Figura 15), comercialmente conhecido por Glenium 52, em estado líquido com cor castanha clara. Tem como principal função reduzir a quantidade de água utilizada, para conferir uma boa trabalhabilidade às argamassas. Este é baseado em poliacrilato e possui uma densidade de 1050 kg/m<sup>3</sup>.



Figura 15: Embalagem de superplastificante Glenium 52 da BASF.

#### 4.2.5 Fibras

As fibras utilizadas na produção de argamassas com PCM, foram fibras sintéticas de poliamida, genericamente mais conhecidas como nylon (Figura 16), que é um dos polímeros com maior utilização. Apresentam um comprimento de 6 mm e densidade de 1380 kg/m<sup>3</sup>. O principal objetivo da inclusão deste material consistiu no controlo da retração das argamassas produzidas.



Figura 16: Fibras sintéticas de poliamida.

#### 4.2.6 PCM

A designação de PCM vem do inglês Phase Change Materials, que é português significa Materiais de Mudança de Fase. Estes são materiais que mudam de forma física a uma temperatura específica. A água é um bom exemplo de um PCM que passa do estado líquido para o estado sólido (gelo) a uma temperatura de 0°C. Estes materiais passam de forma sólida a forma líquida quando a temperatura aumenta, absorvendo e armazenando energia na forma de calor. No sentido inverso, quando a temperatura diminui a energia é libertada, voltando o PCM a apresentar-se na forma sólida. O Material de Mudança de Fase deve ser encapsulado, caso contrário, durante a fase líquida este pode-se deslocar do local onde foi aplicado. A incorporação de PCM em argamassas permite regular a temperatura no interior dos edifícios, aumentando o conforto térmico e diminuindo o recurso a equipamentos de climatização, minimizando assim os consumos energéticos e os custos associados aos mesmos (Cunha et al., 2013).

Tendo em conta o crescente interesse da comunidade científica neste promissor material, optou-se pela sua incorporação no fabrico das argamassas. O PCM utilizado foi produzido pela Devan com a designação comercial Mikrathermic D24 (Figura 17), de cor branca e estrutura flocada, comercializado em pó seco. Este é microencapsulado, constituído por uma parede em melamina formaldeído e núcleo em parafina, com temperatura de fusão de 24°C e uma entalpia de 110 kJ/kg (Cunha et al., 2013).

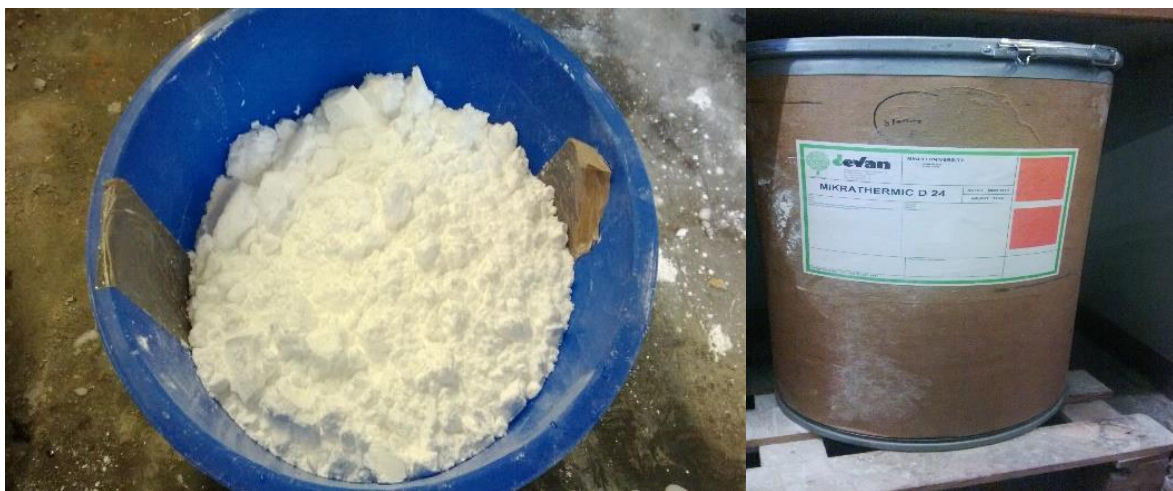


Figura 17: Material de mudança de fase da Devan (esquerda) e respetiva embalagem (direita).

### 4.2.7 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio nanométrico utilizado neste trabalho foi produzido pela Evonik Industries, comercialmente designado por AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25 (Figura 18). Este material apresenta partículas de tamanho nanométrico, por isso, foram utilizadas luvas para evitar o contacto direto com o material e o uso de uma máscara para evitar respirar partículas suspensas no ar. No Quadro 8 pode-se ver algumas das propriedades do material.



Figura 18: Saco de AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25 da Evonik.

Quadro 8: Propriedades do AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25 da Evonik.

Propriedades	Valor	Unidade
Superfície específica	50 ± 15	m <sup>2</sup> / g
PH em 4 % dispersão	3,5 – 4,5	-
Tamanho médio de partícula primária	21	nm
Densidade	130	g / l
Humidade (2 h a 105 °C)	≤ 1,5	wt. %
Perda de ignição (2 h a 1000 °C)	≤ 2,0	wt. %
Conteúdo de TiO <sub>2</sub>	≤ 99,5	wt. %

#### 4.2.8 Tinta de esmalte

O esmalte utilizado nas pinturas foi o Esmalte In & Out com a referência 1100 (Figura 19), um esmalte aquoso brilhante para interiores e exteriores, de cor branca, produzido pela Barbot Industria de Tintas S.A., sendo este baseado numa emulsão acrílica e pigmentos selecionados. Esta tinta possui cerca de 21,9 % de dióxido de titânio na forma de rutilo, contendo uma percentagem residual de 0,3 a 1,7% de dióxido de titânio na forma de anatase.



Figura 19: Lata de esmalte aquoso IN & OUT da Barbot.

Este esmalte apresenta como principais propriedades um alto brilho, um bom poder de cobertura, não apresenta cheiros, possui uma boa resistência à alcalinidade, é de secagem rápida, excelente na retenção do brilho e cor (o branco não amarelece) e é lavável. O seu rendimento teórico (a 30  $\mu\text{m}$ ) é de 11,6  $\text{m}^2/\text{l}$  e o rendimento prático é de 8 a 10  $\text{m}^2/\text{l}$ . Possui ainda um tempo de secagem de 1 a 2 horas, com um intervalo recomendado entre demãos de 6 a 12 horas e tem como diluente de limpeza a água.

#### 4.2.9 Verniz

O verniz ao qual foi adicionado o dióxido de titânio, foi o Verniz Prodexor Aquoso para Exteriores e Interiores com a referência 1632 (Figura 20). É um verniz incolor e aquoso que se destina à proteção e embelezamento de madeiras, produzido pela Barbot Industria de Tintas S.A. e baseado em dispersões aquosas de copolímeros acrílicos, filtros especiais absorvedores de UV, fungicidas e inseticidas.





Figura 20: Lata de verniz PRODEXOR aquoso da Barbot.

Apresenta como principais propriedades um acabamento acetinado, uma excepcional resistência à luz e à intempérie, comportamento excelente quando comparado com vernizes tradicionais, boa aplicabilidade, praticamente isento de cheiros e reduzida emissão de solventes para a atmosfera, sendo por isso “amigo do ambiente”. Possui um rendimento prático de 10 a 15 m<sup>2</sup>/l, um tempo de secagem de 1 a 2 horas, um intervalo recomendado entre demãos de 4 horas e tem como diluente de limpeza a água.

### **4.3 Composições em estudo**

#### **4.3.1 Formulação das argamassas**

As argamassas utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas e testadas em trabalhos realizados anteriormente na Universidade do Minho. As composições foram desenvolvidas tendo em conta a trabalhabilidade adequada ao manuseamento das mesmas.

Foram utilizadas argamassas com base em diferentes ligantes, sendo eles de, cal hidráulica, cal aérea, cimento e gesso. Para cada ligante foram desenvolvidas argamassas com a incorporação de PCM (Phase Change Materials) e argamassas de referência, sem incorporação de PCM.

As argamassas de referência (0% de PCM) não apresentaram qualquer fissuração, não se tendo incorporado fibras de poliamida. Contudo a aplicação de PCM às argamassas fez com que estas apresentassem uma elevada fissuração (Figura 21) pelo que se procedeu à incorporação de 0,5% de fibras. Contudo para alguns ligantes (Figura 22 e 23) a inclusão de 0,5% de fibras não foi suficiente, pelo que se aumentou a percentagem de fibras para 1%, resolvendo a fissuração nas argamassas contendo PCM.



Figura 21: Argamassa fissurada de cal hidráulica com 40% de PCM e 0% de Fibras.



Figura 22: Argamassa fissurada de cimento com 40% de PCM e 0,5% fibras.



Figura 23: Argamassas fissuradas de cal hidráulica com 40% de PCM e 0,5% fibras.

O Quadro 9 apresenta as composições das argamassas utilizadas como reboco no provete (tijolo) para o ensaio de aderência. Em todas elas exceto as de Cal Aérea com PCM, possuem as mesmas quantidades de ligante, superplastificante e de fibras. As composições das argamassas nos quadros abaixo representados, foram posteriormente quantificadas de modo a preencher um volume de um tijolo com 30 cm de comprimento por 20 cm de altura e 1 cm de espessura de revestimento.



Quadro 9: Composição das argamassas.

<b>Cal Hidráulica</b>	<b>Referência</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )		Água (kg/m <sup>3</sup> )	
	500	1351,1	15		270	
	<b>40% PCM e 1% Fibras</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	PCM (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )	Fibras (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
	500	567,2	226,9	15	5	310
<b>Cal Aérea</b>	<b>Referência</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )		Água (kg/m <sup>3</sup> )	
	500	1447,2	15		225	
	<b>40% PCM e 1% Fibras</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	PCM (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )	Fibras (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
	800	425,2	170,1	24	8	288
<b>Gesso</b>	<b>Referência</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )		Água (kg/m <sup>3</sup> )	
	500	1360,4	15		280	
	<b>40% PCM e 1% Fibras</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	PCM (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )	Fibras (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
	500	535,8	214,3	15	5	350
<b>Cimento</b>	<b>Referência</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )		Água (kg/m <sup>3</sup> )	
	500	1418,8	15		275	
	<b>40% PCM e 1% Fibras</b>					
	Ligante (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	PCM (kg/m <sup>3</sup> )	Superplastificante (kg/m <sup>3</sup> )	Fibras (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
	500	622,1	248,8	15	5	295

### 4.3.2 Formulação da pasta de titânia

Para a incorporação do dióxido de titânio nanométrico na forma de anatase optou-se numa primeira iteração por utilizar um traço em peso com a adição direta do dióxido de titânio ao verniz na tentativa de utilizá-lo como aditivo. Em cada 100 gramas de verniz adicionou-se 11, 22 e 33 gramas de dióxido de titânio de modo a produzir uma tinta contendo 11%, 22% e 33% de  $\text{TiO}_2$ . Contudo, a incorporação do semiconductor nestas condições não foi possível, uma vez que a tinta não seria aplicável. Apenas foi possível produzir uma tinta contendo 11% de  $\text{TiO}_2$  suficientemente líquida para ser aplicável. Verificando-se assim a impossibilidade da adição direta da nanopartícula e sem a adição de controladores de viscosidade e outros componentes na produção de tintas, optou-se por produzir uma pasta de titânia utilizando um traço em volume, contendo água e dióxido de titânio segundo a Expressão 2.

$$\frac{\frac{T}{\rho T}}{\frac{W}{\rho W}} = \text{razão} \quad (2)$$

Em que:

- T é a quantidade em gramas de  $\text{TiO}_2$ ;
- $\rho T$  é a massa volúmica do  $\text{TiO}_2$ ;
- W é a quantidade em gramas de água;
- $\rho W$  é a massa volúmica da água.

Foram produzidas diferentes pastas de  $\text{TiO}_2$ , com o objetivo de produzir uma pasta semelhante à utilizada pela Barbot contendo dióxido de titânio nanométrico na forma de rutilo, a qual incorporam no seu esmalte. A razão de 0,15 foi a que mostrou ser mais semelhante na sua fluidez e cuja incorporação e homogeneização no verniz foi mais eficaz. Verificou-se com esta razão que por exemplo, para cada 100 gramas de água seriam necessários adicionar 19,5 gramas de dióxido de titânio de modo a produzir a pasta (Figura 24). Posteriormente adicionou-se ao verniz 11, 22 e 33 gramas de pasta de titânia.



Figura 24: Quantidades de  $\text{TiO}_2$  (esquerda) e água (direita) necessárias para produção da pasta de titânia.

#### **4.4 Procedimentos de ensaio**

Nesta secção são descritos os ensaios realizados e a metodologia seguida na realização dos mesmos.

Foram elaborados ensaios para avaliar a aderência das tintas produzidas às diferentes argamassas. Os ensaios foram realizados segundo a norma EN 1015-12:2000 devidamente adaptada.

Com o objetivo de avaliar o comportamento fotocatalítico das tintas produzidas, foram realizados testes de absorvância e refletância.

##### **4.4.1 Ensaio de aderência**

O ensaio de aderência possibilitou a determinação da tensão adesiva entre o substrato (argamassas) e a superfície pintada de modo a avaliar a aderência do verniz aditivado com dióxido de titânio às diferentes argamassas. Possibilitou também conhecer a aderência de argamassas contendo PCM ao tijolo em relação às argamassas de referência.

Os procedimentos, equipamentos, materiais e utensílios necessários para este ensaio são a seguir descritos de forma sucinta. A medição das quantidades de materiais no fabrico das argamassas foi feita recorrendo a uma balança eletrónica com precisão de 0,1 gramas e separados em recipientes (Figura 25).

Posteriormente, no fabrico das argamassas foi utilizada uma misturadora elétrica com um recipiente de 5 litros de capacidade (Figura 26). Os tijolos utilizados para o assentamento das argamassas foram tijolos cerâmicos furados, de formato normalizado segundo a NP 80, com dimensões de  $30 \times 20 \times 7 \text{ cm}^3$  (Figura 27). Estes foram colocados em água durante 30 minutos de modo a ficarem saturados e removendo possível sujidade (Figura 27). Posteriormente, procedeu-se à cofragem dos tijolos recorrendo a barrotes de madeira e ferros de aço previamente à colocação das argamassas (Figura 28).



Figura 25: Balança eletrónica (esquerda) e recipientes de plástico (direita).



Figura 26: Misturadora elétrica.



Figura 27: Tijolo cerâmico de formato normalizado (esquerda) e tijolos inseridos em água (direita).



Figura 28: Sistema de cofragem em volta do tijolo com 1 cm de altura.

Aplicadas as argamassas nos tijolos foram colocados sacos de polietileno sem rasgos por cima das argamassas frescas, de a controlar a fissuração das argamassas por evaporação de água (Figura 29). Estas foram descofradas e armazenadas durante 28 dias a uma temperatura média de armazenamento de 19°C e humidade relativa média de 55% (Figura 29).

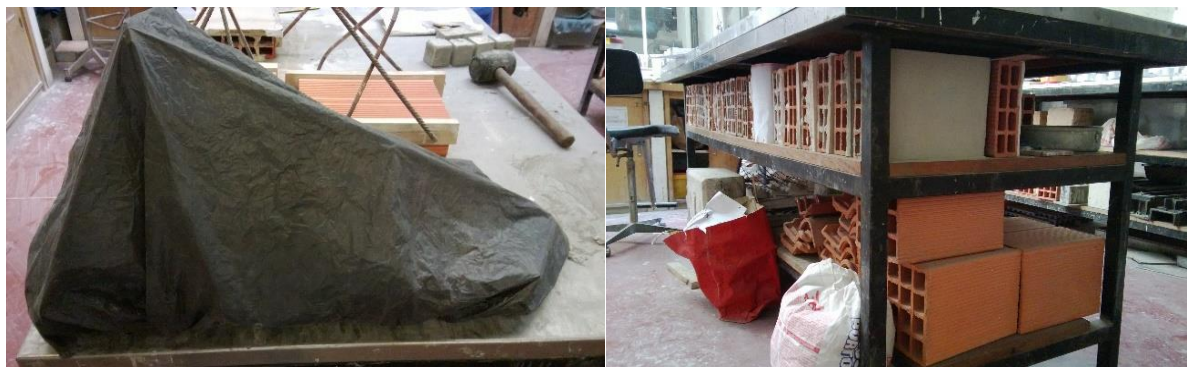


Figura 29: Proteção das argamassas frescas (esquerda) e armazenamento depois de descofradas (esquerda).



#### 4.4.1.1 Desenvolvimento e aplicação das tintas

Para este ensaio foram elaboradas cinco composições de tintas diferentes, sendo que duas das composições, a composição de verniz de referência (0% de  $\text{TiO}_2$ ) e o esmalte, já se encontravam prontas a utilizar. As restantes três composições (11%, 22% e 33% de  $\text{TiO}_2$ ) tiveram como base o verniz de referência ao qual se adicionou a pasta de titânia. A elaboração e adição desta pasta procedeu-se adicionando dióxido de titânio à água de acordo na razão seguida no ponto 4.3.2, de modo a formar a pasta de titânia. Em seguida misturou-se esta adição manualmente, com velocidade uniforme, durante os minutos necessários (entre 8 a 15 minutos) à formação de uma substância pastosa. Posteriormente foi adicionado em peso o verniz de referência às diferentes quantidades (em peso) pretendidas de  $\text{TiO}_2$  e misturado manualmente, de forma regular, durante 15 minutos para a adição ficar uniforme, com o intuito de formar as três composições contendo 11%, 22% e 33% de  $\text{TiO}_2$ .

A metodologia seguida para a pintura das argamassas, nas quais foram aplicadas três demãos, com recurso a uma trincha, obtendo-se assim uma camada de filme seco espessa, encontra-se descrita nos seguintes pontos:

- Lixadas todas as irregularidades na argamassa, seguido da limpeza da superfície da argamassa com escovas;
- Após os tijolos argamassados terem 28 dias de cura, a uma temperatura e humidade uniformes, foi produzida e aplicada a primeira demão em movimentos cruzados;
- Apesar de os tempos de secagem serem de 1 a 2 horas e os intervalos entre demãos serem de 4 horas para o verniz e 6 a 12 horas para o esmalte, a segunda demão só foi aplicada passadas 24 horas, por prudência e sempre em movimentos cruzados;
- A terceira demão foi aplicada em movimentos cruzados passadas as mesmas 24 horas;
- A tinta teve um tempo de secagem de 7 dias, até se realizarem os vários ensaios.

#### 4.4.1.2 Ensaio de arrancamento por tração

O princípio deste ensaio refere que a tensão adesiva é determinada como a tensão máxima aplicada por uma carga direta perpendicular à superfície pintada no substrato. A tensão é aplicada através de um disco metálico colado a uma área de teste na superfície. A tensão adesiva é obtida a partir do quociente entre a carga de rotura e a área de teste, segundo a Expressão 3.

$$f_u = \frac{F_u}{A} \quad (3)$$

Em que:

- $f_u$  é a tensão adesiva, (N / mm<sup>2</sup>);
- $F_u$  é a carga de rotura, (N);
- $A$  é a área de teste em forma circular, mm<sup>2</sup>.

Os ensaios de arrancamento por tração foram realizados segundo a norma EN 1015-12:2000. Inicialmente procedeu-se à perfuração de cinco amostras com máquina de perfuração elétrica (Figura 31), espaçadas no mínimo de 3 centímetros (em vez dos 5 centímetros que a norma refere), de forma ser possível obter cinco amostras em cada tijolo. Estas cinco amostras foram dispostas segundo esquema da Figura 32, sendo que, C1 é o carote 1 até C5 que é o carote número 5. Em seguida foi colocado papel envolvendo os carotes, de forma a evitar a penetração da cola nos mesmos (Figura 32). A cola utilizada é constituída por dois componentes (Figura 30), o primeiro é um ligante à base de resinas de epóxi especiais produzido pela Sika Portugal S.A. com designação comercial Icosit K-101 N, Comp. A, com cor cinza claro e o segundo um componente B para Icosit K-101 N produzido pela Sika Portugal S.A. com a designação comercial Icosit K-101 N, Comp. B. Colados os provetes procedeu-se à colocação da máquina de arrancamento por tração manual em cada amostra, nivelando-a e levando em seguida os provetes à rotura.



Figura 30: Latas dos componentes da cola epoxídica Icosit K-101 N da Sika.



Figura 31: Máquina de perfuração elétrica (esquerda) e máquina manual de arrancamento por tração (direita).



Figura 32: Disposição das cinco amostras de C1 a C5 (esquerda) e colagem dos discos de metal (direita).

A especificação define três tipos de rotura distintos para resultados válidos. A fratura da Figura 33 é uma fratura padrão do tipo A, que é uma fratura de adesão entre camadas ou interfaces e em que o valor de teste equivale à tensão adesiva. Como temos interfaces entre tinta-argamassa e argamassa tijolo, este tipo de rotura padrão pode ocorrer entre essas duas interfaces.



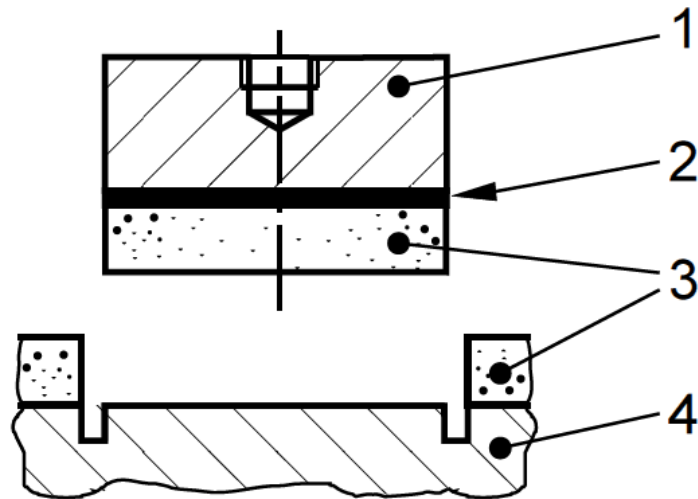


Figura 33: Fratura padrão A – Fratura adesiva entre camadas.

E em que:

- 1 é o prato metálico;
- 2 é a camada de tinta;
- 3 é a argamassa;
- 4 é o tijolo.

A fratura padrão do tipo B (Figura 34) é uma fratura de coesão, que ocorre na camada de argamassa. Neste tipo de rotura a tensão adesiva é maior do que o valor de teste.

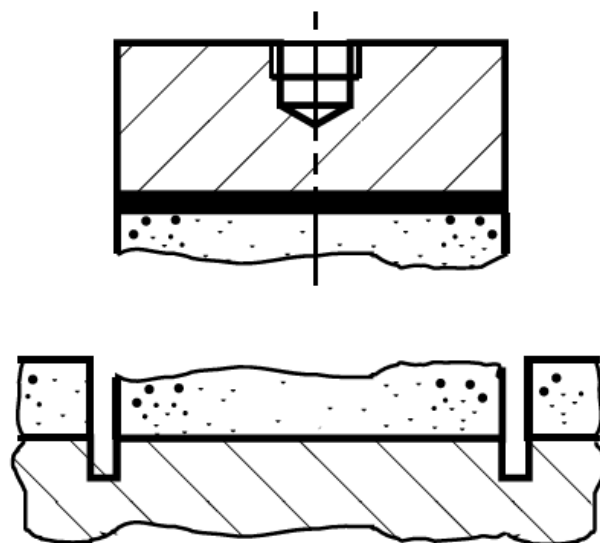


Figura 34: Fratura padrão B – Fratura coesiva na própria argamassa.

A fratura padrão do tipo C (Figura 35) é também uma fratura coesiva mas em que a fratura se dá no tijolo. A tensão adesiva é também maior que o valor de teste para este tipo e rotura.

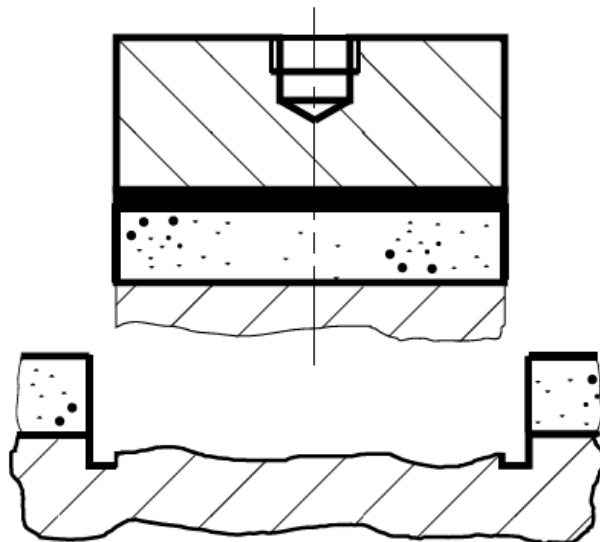


Figura 35: Fratura Padrão C – Fratura coesiva no tijolo.

#### 4.4.2 Ensaio de medição da eficiência fotocatalítica

O ensaio de medição da eficiência fotocatalítica possibilitou a verificação da existência do fenómeno de fotocatalise para os vernizes contendo dióxido de titânio, através da degradação de um poluente (corante). Para tal foi necessário recorrer a um espectrofotómetro UV/Vis preparado para ensaios de absorvância.

##### 4.4.2.1 Preparação e pintura das amostras

As amostras foram preparadas em lamínulas de vidro com tamanho 7,5 cm por 2,6 cm e 1 mm de espessura. Para eliminar possíveis agentes contaminantes e oleosidade estas foram colocadas num recipiente juntamente com álcool isopropílico e em seguida receberam um banho de ultrassons durante 15 minutos através do equipamento na Figura 37. O álcool isopropílico (2-Propanol) utilizado na limpeza das lamínulas de vidro foi produzido pela Ceamed, Lda, com a marca comercial Cmd Chemicals (Figura 36).



Figura 36: Embalagem de Álcool isopropílico (2-Propanol) da Cmd Chemicals.



Figura 37: Lamínulas mergulhadas em álcool isopropílico (esquerda) e equipamento de banho de ultrassons (direita).

O processo de pintura foi semelhante ao processo seguido nos ensaios de aderência. Cada lamínula de vidro recebeu três demãos com um intervalo entre demãos de 24 horas, com uso de uma trincha como processo de aplicação e apenas com movimentos na horizontal (paralelamente ao lado de maior comprimento da lamínula). Em seguida as amostras foram colocadas num forno a 50°C durante 2 horas de modo a secarem completamente, evitando a contaminação do corante e armazenadas num recipiente plástico para não serem contaminadas.

#### 4.4.2.2 Ensaio de absorvância

Para estudar a eficiência fotocatalítica foi utilizado um corante orgânico de azul-de-metileno como poluente, em solução aquosa (Figura 38). Esta solução com concentração de  $10^{-5}$  M (molar) foi previamente agitada num agitador elétrico para uniformizar a sua concentração (Figura 39).

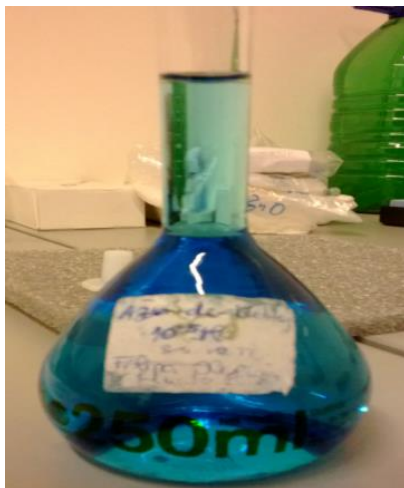


Figura 38: Solução aquosa de azul-de-metileno.



Figura 39: Agitador elétrico usado para agitar o frasco com corante.

A absorvância pode ser expressa pela quantidade de luz que é absorvida pela amostra, sendo que, diferentes moléculas absorvem radiação de diferentes comprimentos de onda (Figura 40). Em termos práticos o espectro de absorção é caracterizado por dois parâmetros, a posição máxima do espectro de absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e a extinção molar ( $\epsilon$ ). O modelo de absorvância seguido foi caracterizado pela lei de Beer-Lambert, que relaciona a extinção molar ou coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ), a concentração de corante ( $c$ ) e o comprimento da célula de quartzo (também conhecida como cuvette) ( $l$ ) no qual a lamínula pintada se encontra mergulhada no corante, segundo a Expressão 4 (ScanSCI, 2013).

$$A = \epsilon \times c \times l \quad (4)$$



Figura 40: Esquema de funcionamento do ensaio de absorvância feito pelo espectrofotômetro (ScanSCI, 2013).

A luz incidente ao passar pela cuvete, vai ser parcialmente absorvida e o espectrofotômetro recolhe dados sobre a luz transmitida ou luz não absorvida. A relação entre a luz absorvida e transmitida é expressa pela relação da Expressão 4. Como  $\epsilon$  e  $l$  são constantes, a expressão mostra que a concentração de uma substância em solução (corante) é diretamente proporcional à absorvância ( $A$ ) da solução, ou seja, a expressão pode ser escrita segundo a Expressão 5. Em que ( $A$ ) representa a absorvância, ( $c$ ) a concentração de corante e o ( $0$ ) representa o instante inicial (tempo 0), como se pode ver pela Expressão 5 (ScanSCI, 2013). O espectrofotômetro utilizado foi da marca ScanSCI (Figura 41), este contendo uma fonte de radiação ultravioleta (UV) em tecnologia LED e foi utilizado o programa SpectraScan 1.0 na obtenção dos resultados.



Figura 41: Espectrofotômetro UV/Vis preparado para ensaios de absorvância da marca ScanSCI apoiado num agitador magnético.

$$\frac{A}{A_0} = \frac{c}{c_0} \quad (5)$$

Em que:

- A representa a absorvância a dado instante;
- $A_0$  representa a absorvância no instante inicial;
- c representa a concentração do corante a dado instante;
- $c_0$  representa a concentração do corante no instante inicial.

A rapidez de degradação da composição de azul-de-metileno (k), pode ser calculada segundo a seguinte expressão em que (t) é referente ao instante de tempo decorrido e é expresso em minutos.

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt} \Leftrightarrow \ln \frac{A}{A_0} = -k \times t \quad (6)$$

A rapidez de degradação do corante (k) corresponde ao declive (m) do gráfico ( $\ln A/A_0$ ; Tempo (min)). Como a rapidez de degradação corresponde ao declive foi traçada em cada um dos gráficos uma equação linear. No caso de adições de  $\text{TiO}_2$  para os resultados serem válidos necessita de estar compreendido entre os valores  $10^{-4} < k < 10^{-2}$  em  $\text{min}^{-1}$ . Quanto maior for este declive, ou seja, maior valor de k, a amostra terá um maior efeito fotocatalítico. O intervalo de comprimento de onda foi de 150 a 800 nm, o qual engloba as regiões do ultravioleta, do visível e dos infravermelhos do espectro eletromagnético.

A metodologia seguida no ensaio de medição da eficiência fotocatalítica foi o seguinte. Inicialmente foi ligado o LED do espectrofotómetro durante 30 minutos para estabilizar a lâmpada UV e durante esse período agitou-se a solução aquosa de azul-de-metileno no agitador eléctrico. Em seguida colocou-se a intensidade de irradiância do LED a rondar os  $3 \text{ mW} / \text{cm}^2$  e com excitação centrada a 365 nm (UV-A). Após isto, procedeu-se à abertura do programa SpectraScan 1.0 e ligou-se o *Shutter* (obturador) do equipamento, configurando os parâmetros necessários no programa, voltando a desligar o *Shutter* em seguida. Feito isto, adicionou-se a solução de azul-de-metileno à célula quartzo e colocou-se a lamínula de vidro pintada presa com uma mola de modo a esta não tocar no fundo da célula (Figura 42). Colocou-se a célula de quartzo no suporte do espectrofotómetro (Figura 42) e dois agitadores magnéticos dentro desta, voltando novamente a ligar-se o *Shutter*. O agitador foi colocado na intensidade máxima de modo a uniformizar o corante durante o tempo de ensaio.

Por último fixou-se o pico do espectro de absorção do corante para a amostra e configurou-se o ensaio para um intervalo de comprimento de onda e duração de 6 horas. Este procedimento foi realizado para todas as amostras, tendo sido eliminados dos resultados possíveis subidas iniciais dos valores de absorvância, porque estes correspondem a uma possível contaminação da amostra ou a um aumento da concentração de corante devido à dissolução de partículas da amostra.

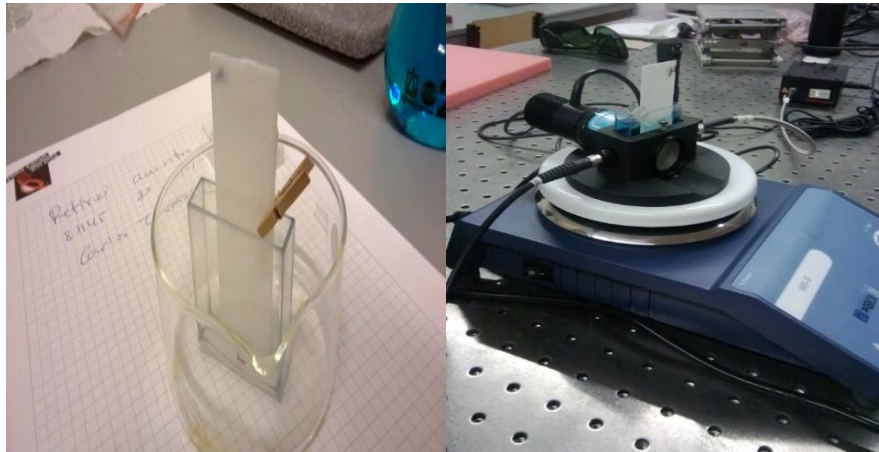


Figura 42: Colocação da amostra na cuvette (esquerda) e colocação da cuvette no suporte do espectrómetro (direita).

#### 4.4.2.3 Ensaio de refletância

Este ensaio tornou-se necessário realizar de modo complementar a compreensão de alguns dos resultados obtidos nos ensaios de absorvância. Para tal foi utilizado um Espectrofotómetro UV-Vis, fabricado pela Shimadzu, modelo UV-2501 PC (Figura 43), utilizando o programa UV Probe.



Figura 43: Espectrofotómetro UV-Vis usado para ensaios de refletância.



A refletância é baseada no princípio físico da reflexão. A reflexão é basicamente a mudança na direção de uma onda numa interface entre dois meios diferentes para que a onda retorne para o meio onde é originário. A refletância mede a fração de energia eletromagnética incidente que é refletida de uma superfície. Para tal foi necessário antes de colocar as amostras individualmente no equipamento, a colocação de espelhos, os quais são responsáveis pela calibração do equipamento. Após o aparelho varrer a amostra, o programa apresenta uma curva. O intervalo de comprimentos de onda foi de 190 a 900 nm, que abarcam a região do ultravioleta, visível e infravermelha do espectro eletromagnético, com um incremento de 2 em 2 nm.

O tipo de refletância utilizado no ensaio foi a refletância especular, que segundo a primeira lei de Snell, o ângulo que o feixe incidente faz com a normal à superfície é igual ao ângulo do raio refletido, este também medido a partir da normal (Figura 44), ou seja, apenas existe um feixe incidente e um feixe refletido. Este tipo de reflexão ocorre em superfícies que são semelhantes aos espelhos (ScanSCI, 2013).



Figura 44: Refletância especular (ScanSCI, 2013).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Poder de cobertura**

Embora o dióxido de titânio na forma de anatase não tenha sido utilizado na composição da tinta com o propósito de pigmento, este adicionado ao verniz, revelou como seria de esperar algum poder de cobertura, sendo insuficiente mas progredindo a cada demão aplicada. Notou-se ainda que em argamassas de gesso este possui um melhor poder obliterante que as restantes, devido a estas apresentarem uma superfície mais regular e a uma maior facilidade de aplicação da tinta, embora nas argamassas de cimento o desempenho obliterante tenha sido fraco.



A cor resultante da pigmentação do dióxido de titânio foi uma cor branca (translúcida) mas mais perto da gama de cores dos cinzentos, como se pode ver nas Figuras 45 e 46, em que no lado direito da imagem temos a tinta esmaltada de cor branca, seguido do verniz com 33% de  $\text{TiO}_2$ , depois o verniz com 22% de  $\text{TiO}_2$  e do verniz com 11% de  $\text{TiO}_2$ , e por fim e totalmente à esquerda o verniz de referência (0% adição de  $\text{TiO}_2$ ). De modo a testar a opacidade das diferentes amostras de tintas e verniz, optou-se por utilizar uma argamassa com o fundo mais escuro, ou seja, argamassas de cimento (Figura 45 e 46).



Figura 45: Diferença de tonalidades entre o esmalte (à esquerda), vernizes com  $\text{TiO}_2$  (ao centro) e verniz (à direita).



Figura 46: Diferença de opacidade entre o esmalte (no topo), vernizes com  $\text{TiO}_2$  (ao centro) e verniz (em baixo).

Ao nível da opacidade e cor entre os vernizes com  $\text{TiO}_2$  não foi notória uma grande diferença entre as percentagens de incorporação de 11%, 22% ou 33% de dióxido de titânio. Como se poder ver na Figura 47, nota-se apenas uma ligeira diferença entre eles ao nível do poder obliterante, apresentando o verniz com incorporação de 33% de  $\text{TiO}_2$  o melhor poder obliterante de todas as amostras analisadas, uma vez que apresenta mais dióxido de titânio do que os restantes.



Figura 47: Verniz 33% (esquerda), verniz 22% (centro) e verniz 11% (direita).

Embora não se tenha usado o traço em peso na adição da titânia ao verniz devido a não ser possível a pintura para as adições de 22 e 33%, na adição de 11% de  $\text{TiO}_2$  em peso, verificou-se um bom poder de cobertura com uma cor completamente branca e opaca, como se pode ver na Figura 48. Isto mostra que quando usado em grandes percentagens o dióxido de titânio nanométrico na forma de anatase consegue obter brancura similar ao rutilo como pigmento.

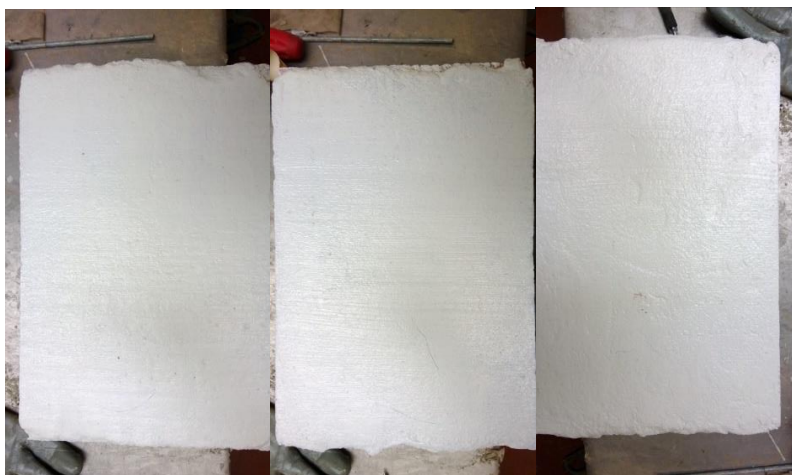


Figura 48: Verniz com 11%  $\text{TiO}_2$  (em peso) em argamassa de cal hidráulica (esquerda), cimento (centro) e gesso (direita).

## 5.2 Ensaio de aderência

Na apresentação dos resultados dos ensaios de aderência optou-se por mostrar uma imagem de cada argamassa pintada com o ensaio já realizado, apresentando os valores de carga de rotura, a tensão adesiva, o desvio-padrão e o tipo de rotura ocorrido em cada um dos carotes. Estes resultados podem ser consultados desde o Quadro 1 até ao Quadro 40 que se encontram em anexo. Optou-se ainda por apresentar gráficos de forma a mostrar a relação entre argamassas com e sem PCM para as diferentes composições de tintas.

Com base nos ensaios realizados verificou-se que as argamassas de cal hidráulica sem incorporação de PCM apresentam valores médios de tensão adesiva muito semelhantes, compreendidos entre  $0,322 \text{ N/mm}^2$  e  $0,389 \text{ N/mm}^2$  (Figura 49), apresentando apenas rotura nas argamassas (sem exceção). No caso das argamassas de gesso sem incorporação de PCM os valores médios de tensão adesiva variam entre  $0,429 \text{ N/mm}^2$  a  $0,570 \text{ N/mm}^2$  (Figura 50). O tipo de rotura ocorre na interface entre a argamassa e o tijolo, embora para o caso do esmalte a rotura tenha ocorrido em grande parte na superfície pintada dos provetes, o que pode ser explicado pelo facto do valor da tensão adesiva da tinta ser semelhante ao valor da tensão adesiva entre a interface argamassa tijolo para este tipo de argamassas.

Quanto às argamassas de cal hidráulica com PCM e fibras estas apresentam valores médios de tensão adesiva mais baixos de  $0,075 \text{ N/mm}^2$  a  $0,199 \text{ N/mm}^2$  (Figura 49), em relação às argamassas de cal hidráulica de referência. A rotura dá-se maioritariamente na argamassa, com exceção da que foi pintada com verniz 11 %  $\text{TiO}_2$ , o qual não aderiu bem à argamassa, provavelmente por haverem muitos finos à superfície.

As argamassas de gesso com PCM e fibras apresentaram roturas mistas, ocorrendo na tinta ou na interface argamassa-tijolo, com valores de tensão adesiva médios entre os  $0,224 \text{ N/mm}^2$  a  $0,545 \text{ N/mm}^2$  (Figura 50). Os valores mais baixos dizem respeito a roturas na tinta e os valores mais altos a roturas na interface argamassa-tijolo. Embora se verifique uma aderência com dois tipos de rotura a estas argamassas, estas aparentemente são as melhores para a incorporação de PCM, ultrapassando em dois dos casos a própria argamassa de gesso de referência. De salientar que o esmalte não aderiu bem à argamassa de gesso com PCM, provavelmente por haverem muitos finos à superfície desta.

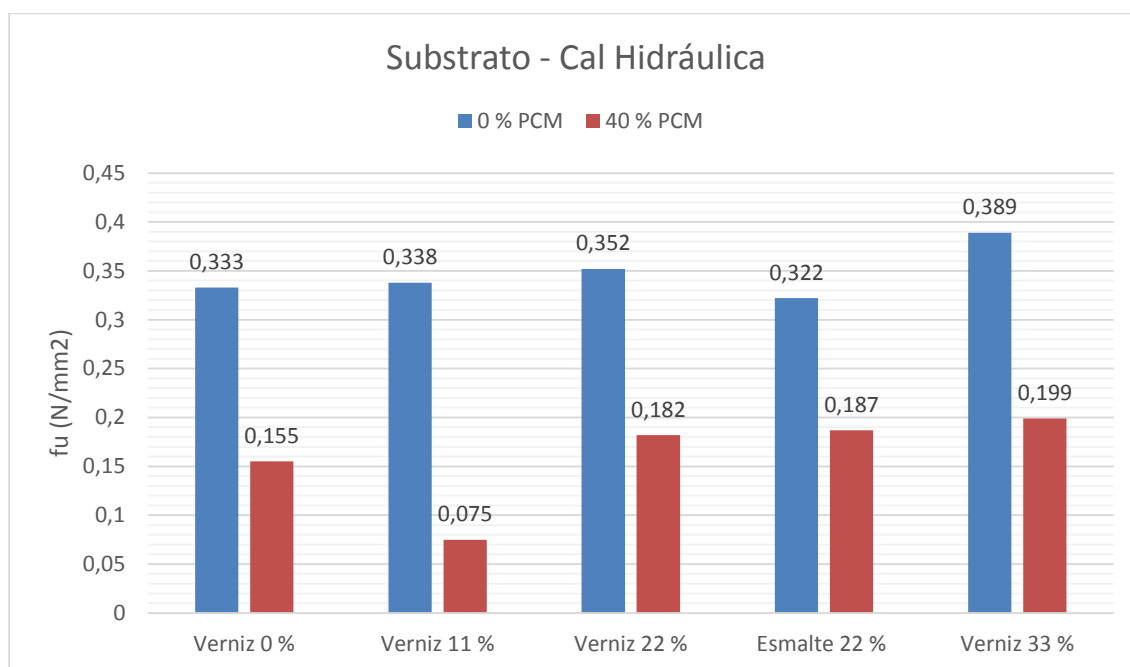


Figura 49: Força adesiva dos ensaios com substratos de cal hidráulica.

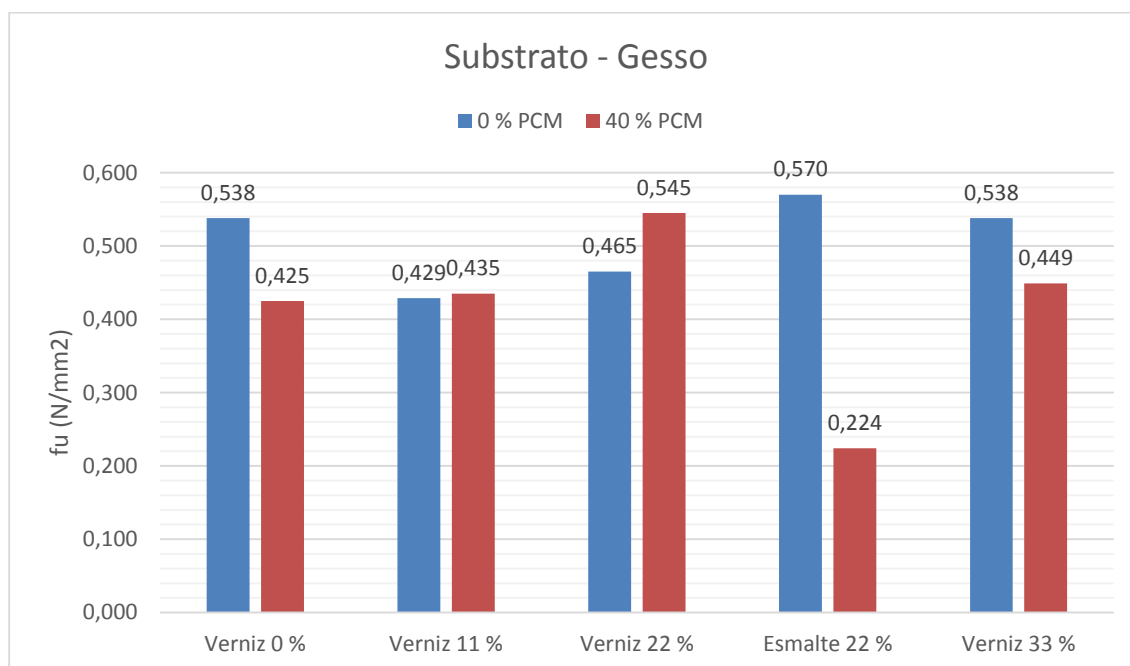


Figura 50: Força adesiva dos ensaios com substrato de gesso.

Verificou-se uma diminuição da aderência para as argamassas à base de cal hidráulica com PCM entre 77,8% para o verniz contendo 11% de  $\text{TiO}_2$  e 41,9% para o esmalte (Figura 49). Foi possível verificar para as argamassas à base em gesso com PCM uma melhoria na aderência nos vernizes com incorporação de 11% e 22% de  $\text{TiO}_2$ , de 1,4% e 14,7% respectivamente, e ainda uma diminuição na aderência em 60,7% para o esmalte (Figura 50).

Relativamente às argamassas à base de cimento sem incorporação de PCM a rotura ocorre nas argamassas ou no próprio tijolo, e o valor médio de tensão adesiva está compreendido entre 0,456 N/mm<sup>2</sup> e 0,886 N/mm<sup>2</sup> (Figura 51). Tendo as diferentes composições de tintas resistido a tais tensões, leva a concluir que estas aderem muito bem às argamassas de cimento.

As argamassas de cal aérea sem incorporação de PCM apresentam (sem exceção) rotura na interface argamassa-tijolo. Estas argamassas apresentam os valores médios de tensão adesiva dos mais baixos, de 0,102 N/mm<sup>2</sup> a 0,172 N/mm<sup>2</sup> (Figura 52).

As argamassas de cimento contendo PCM e fibras apresentaram roturas maioritariamente na argamassa, com valores entre os 0,078 N/mm<sup>2</sup> e 0,197 N/mm<sup>2</sup> (Figura 51), sendo a exceção a que foi pintada com verniz, a qual atingiu os 0,214 N/mm<sup>2</sup>, e tenha por isso rompido na interface argamassa-tijolo. De notar que a introdução de PCM e fibras diminuiu muito a resistência destas argamassas em relação às de cimento de referência.

As argamassas de cal aérea com PCM e fibras (Figura 52) apresentaram roturas apenas entre a interface tijolo-argamassa e com valores médios tensão adesiva mais baixos em relação às de referência, sendo que as de referência já apresentavam valores baixos, logo esta argamassa precisa de ser novamente reformulada de maneira a resistir melhor à rotura.

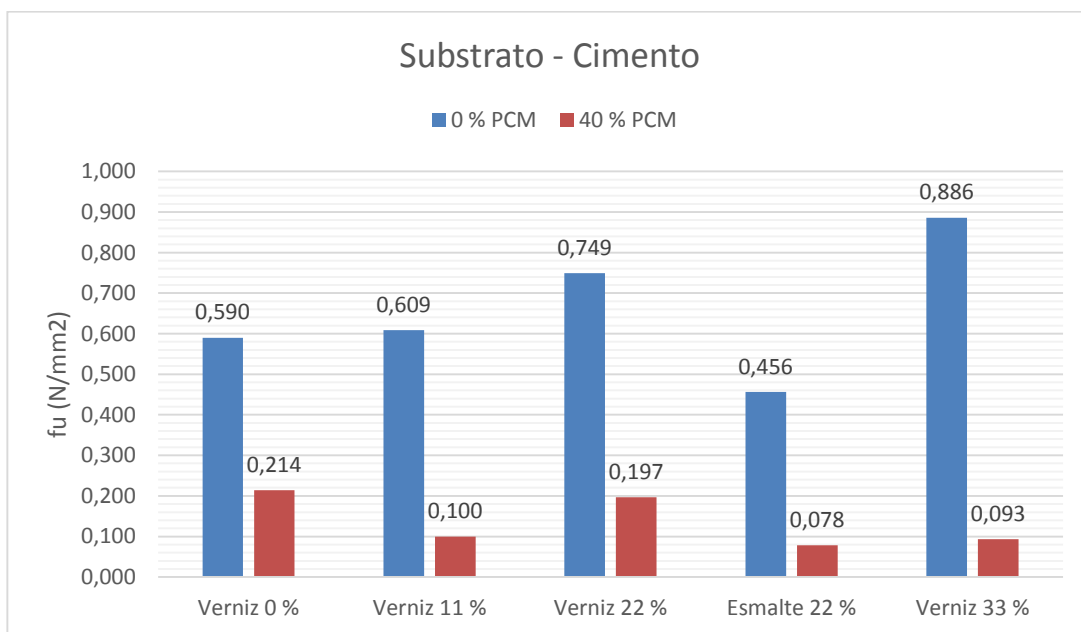


Figura 51: Força adesiva dos ensaios com substrato de cimento.

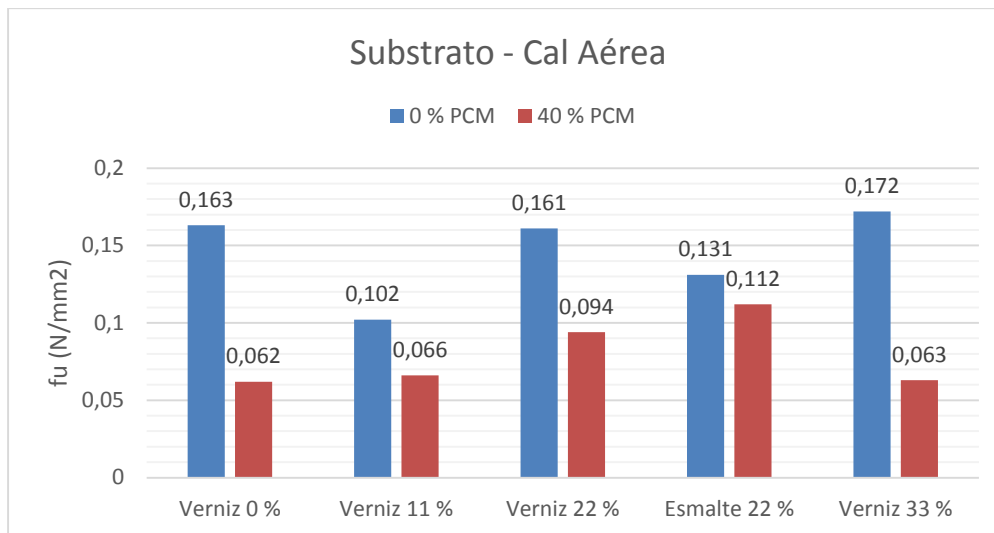


Figura 52: Força adesiva dos ensaios com substrato de cal aérea.

A diminuição da aderência para as argamassas de cimento com PCM encontra-se entre 63,7% para o verniz e 89,5% para o verniz com adição de 33% de  $\text{TiO}_2$ , comparativamente às argamassas de cimento de referência (Figura 51). A diminuição da aderência para as argamassas de cal aérea com PCM comparativamente às argamassas de cal aérea de referência apresenta-se entre 14,5% para o Esmalte e 63,4% para o verniz com 33% de dióxido de titânio (Figura 52).

Verificou-se que o verniz de referência assim como o verniz contendo dióxido de titânio, apresentaram uma aderência tão boa quanto o esmalte, o qual é uma tinta comercial, para os oito tipos de argamassas diferentes. Verificou-se ainda que não existem diferenças consideráveis nos valores de aderência entre o verniz sem adição de dióxido de titânio e aqueles que contém este semicondutor. O grande fator contributivo para a aderência parece estar mais ligado à resistência das argamassas e à aderência da interface tijolo-argamassa, já que em dois casos em que a rotura ocorreu no próprio tijolo, as tintas conseguiram manter a aderência, superando tais valores de tensão de rotura. Dito isto, a aderência da interface tinta-argamassa parece ser a zona menos provável para haver rotura.

### 5.3 Ensaio de absorvância

Para os ensaios de absorvância optou-se pela apresentação gráfica do espectro de absorção do corante para cada uma das composições e a elaboração de uma tabela e gráficos com a rapidez de degradação do corante e a percentagem de degradação do mesmo.

Os espectros de absorção do corante para as diferentes composições podem ser consultados nas Figuras 53 a 57. Estes espectros de absorção permitem por meio da redução da concentração do corante de azul-de-metileno, medir em percentagem a eficiência fotocatalítica de cada composição em função do tempo em que tempo 1 é o tempo inicial (0 min) e em que cada incremento de 1 ao tempo representa 5 minutos de ensaio.

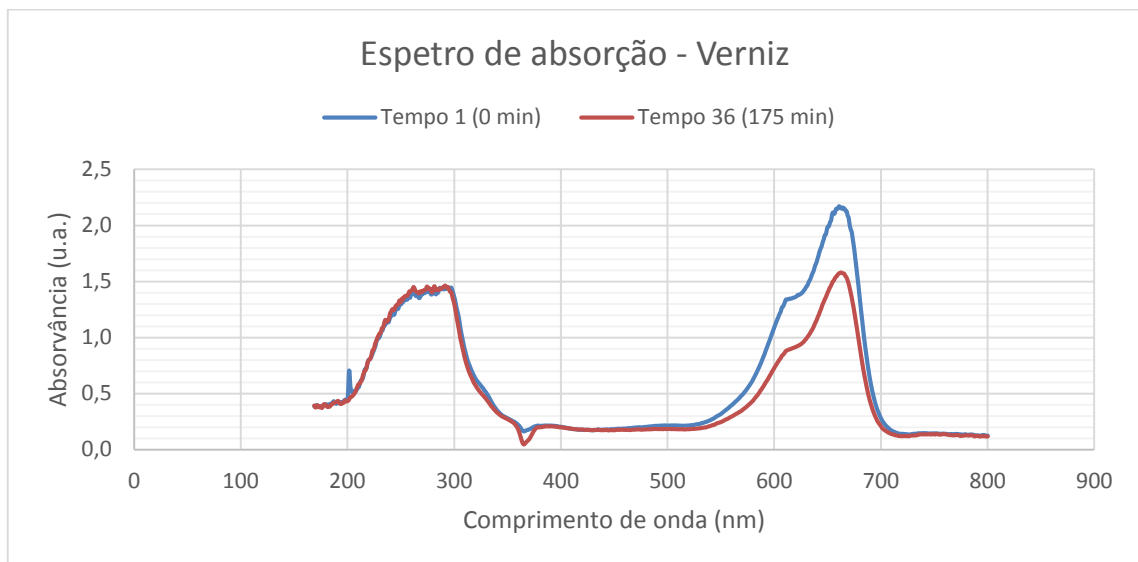


Figura 53: Espectro de absorção do corante para o verniz desde tempo 1 (0 min) até tempo 36 (175 min).

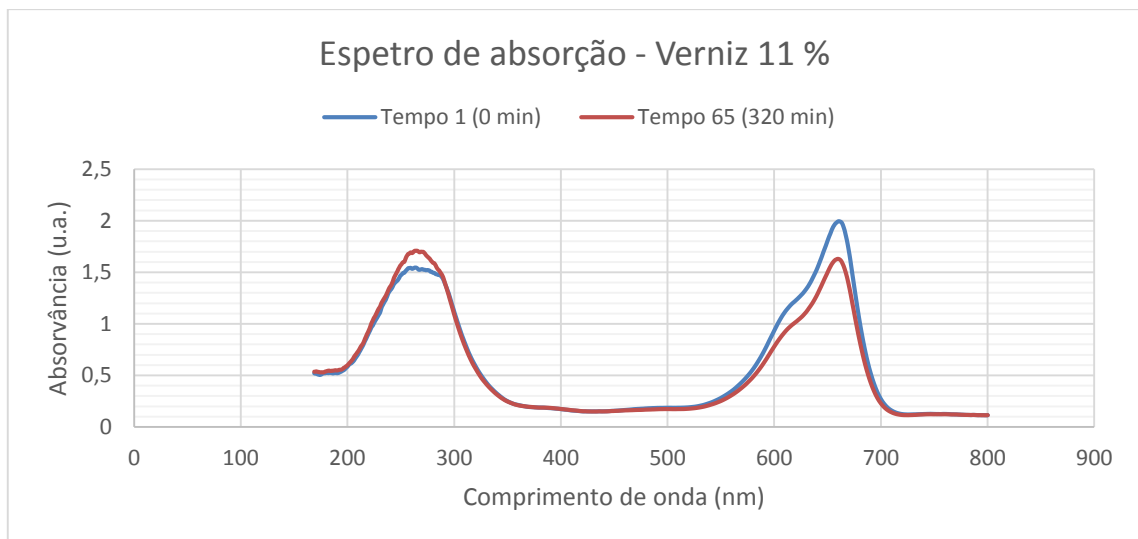


Figura 54: Espectro de absorção do corante para o verniz 11% desde tempo 1 (0 min) até tempo 65 (320 min).

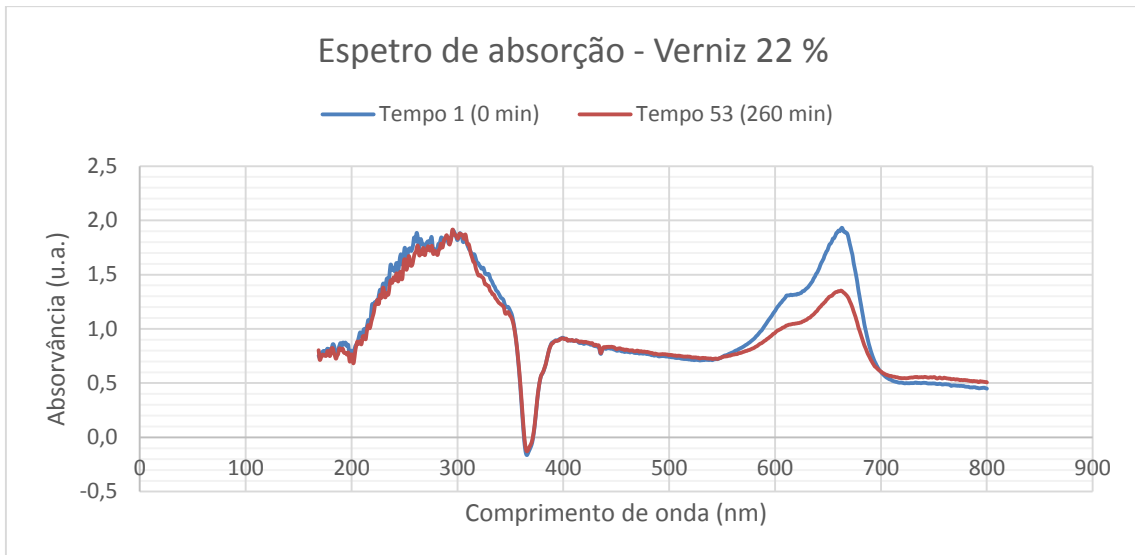


Figura 55: Espectro de absorção do corante para o verniz 22% desde tempo 1 (0 min) até tempo 53 (260 min).

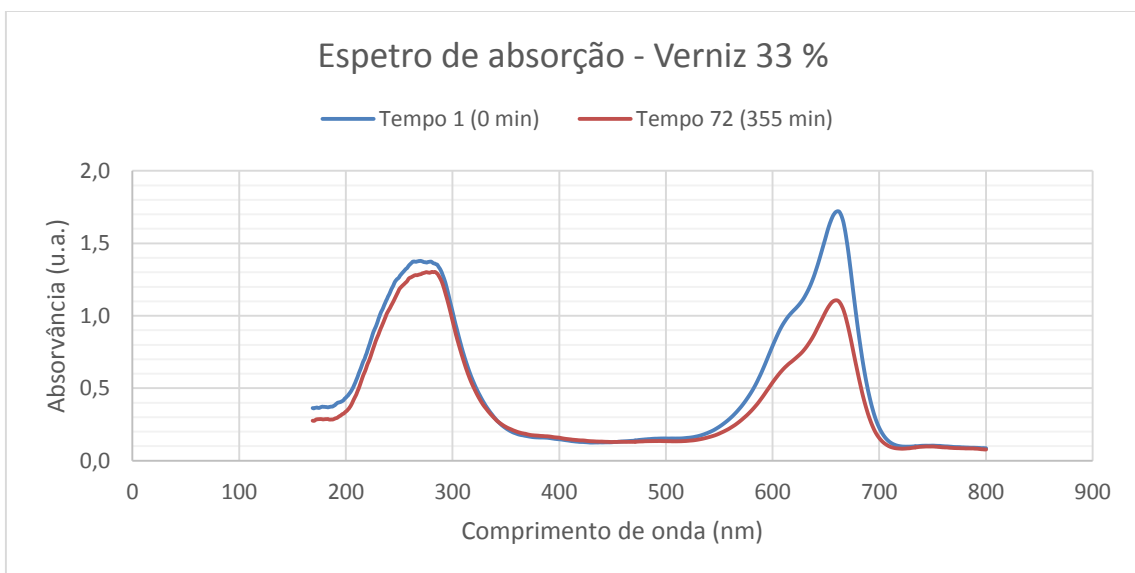


Figura 56: Espectro de absorção do corante para o verniz 33% desde tempo 1 (0 min) até tempo 72 (355 min).





Figura 57: Espectro de absorção do corante para o esmalte desde tempo 1 (0 min) e tempo 15 (70 min).

Nos espectros de absorção do corante acima pode-se ver que existe um pico de absorção principal na região entre os 550 nm e 700 nm que representam as regiões desde o amarelo até ao vermelho do espectro visível. É nesta região que se dá a maior parte da absorção de radiação das amostras, proporcionando assim uma medição da fotodecomposição do corante, através da diminuição do pico do máximo de absorvância do corante ao longo do tempo de irradiação.

A análise dos dados de absorção permitiu obter a diminuição da concentração do corante de azul-de-metileno em função do tempo ao qual esteve exposto a radiação UV. Na Figura 58 é mostrada a redução relativa da concentração do corante, onde a absorção foi monitorizada para o valor de pico do espectro eletromagnético de cada uma das composições. Foi possível observar que a tinta esmaltada apresenta reduções muito acentuadas num curto espaço de tempo, o que leva a crer que a própria composição da tinta ou algum composto que esta contém contaminou o corante e por isso não é recomendável compara-la com as outras composições. Do mesmo modo, era esperado que o verniz de referência (0% de  $\text{TiO}_2$ ) não degradasse nenhum corante, o que não se veio a verificar, pelo que se tiveram de realizar testes de refletância para ajudar a explicar os resultados.

De forma a comprovar se a diminuição da concentração das diversas composições respeitam os limites normais para adições contendo  $\text{TiO}_2$ , foram traçados gráficos ( $\ln c/c_0$ ; Tempo (min)) como o representado na Figura 59.

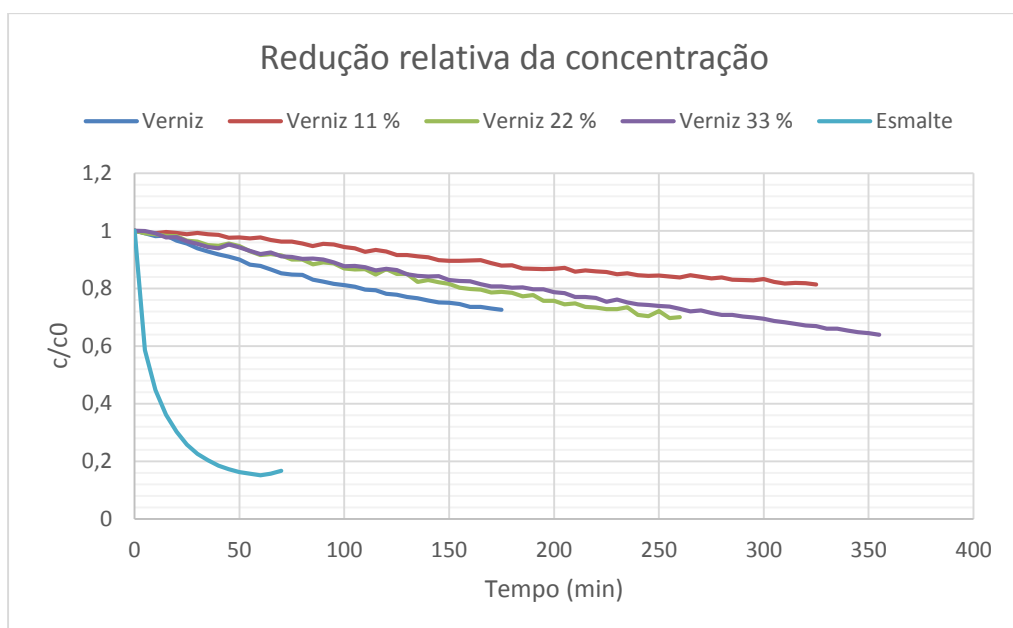


Figura 58: Redução relativa na concentração de azul-de-metileno em função do tempo.

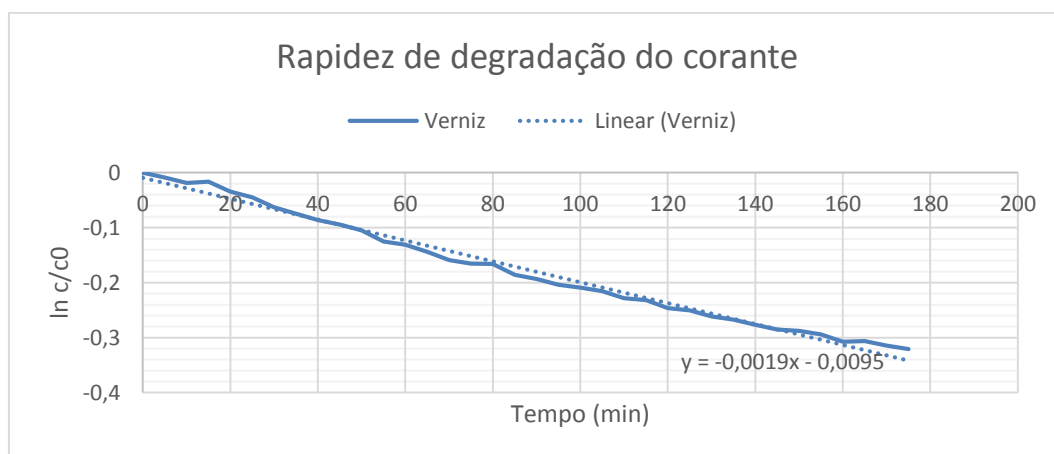


Figura 59: Rapidez de degradação do corante para a composição de verniz.

Os resultados dos ensaios para todas as amostras são apresentados no Quadro 10, mostrando a diminuição da concentração de corante e a sua rapidez de degradação. Por diversos motivos os ensaios tiveram diferentes durações logo os valores totais de redução da concentração de azul-de-metileno são referentes à totalidade de duração do ensaio.

Sabendo que o esmalte reduziu em 70 minutos grande parte da concentração de corante, o que torna o ensaio inválido (não respeita o intervalo de rapidez de degradação do corante para amostras contendo  $\text{TiO}_2$ ) e que o verniz tenha reduzido o corante quando não o devia fazer com a rapidez com que o fez (motivo revelado no ensaio de refletância), foi definido um tempo de 4 horas de ensaio como meio de comparação entre as restantes três formulações.

Quadro 10: Resultados dos ensaios de absorvância para as diferentes composições.

Amostra	Rapidez de Degradação do Corante ( $\text{min}^{-1}$ )	Posição Máxima do Espectro de Absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) (nm)	Redução da Concentração de AM (%)	
			Duração Total do Ensaio	Ao Fim de 4 horas (240 min)
Verniz	0,0019	661	28	-
Verniz 11%	0,0007	661	18	14
Verniz 22%	0,0014	663	30	29
Verniz 33%	0,0012	661	36	25
Esmalte	0,1068	664	83	-

Durante a duração total dos ensaios, o verniz aditivado com 33% de  $\text{TiO}_2$  foi o que obteve maior degradação do corante devido a este ter decorrido durante mais tempo, mas quando comparadas as três composições contendo dióxido de titânio ao fim de um tempo equivalente (4 horas) o verniz 22% foi o que obteve maior redução da concentração de corante (Figura 60), e que é confirmado pelo maior valor de rapidez de degradação do corante que esta composição apresenta (Figura 61). Embora os ensaios tenham sido curtos, é espectável que estas três composições degradem todo o corante, mantendo uma rapidez de degradação do corante aproximada.

Como se pode ver na Figura 61, a rapidez de degradação do corante não aumenta sempre que é incrementada a percentagem de dióxido de titânio, pelo que existe um limite máximo de adição de forma a tornar as composições mais eficientes e otimizadas.

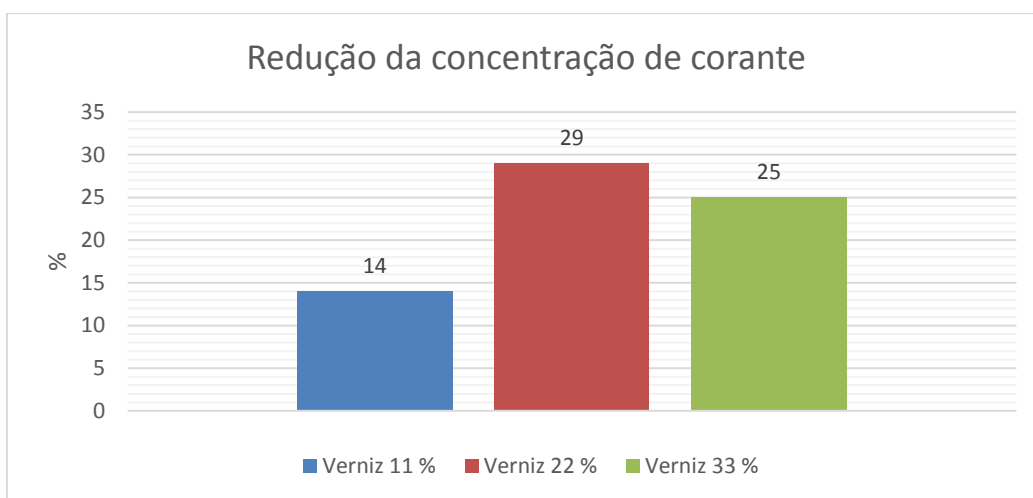


Figura 60: Redução da concentração de corante ao fim de 4 horas.

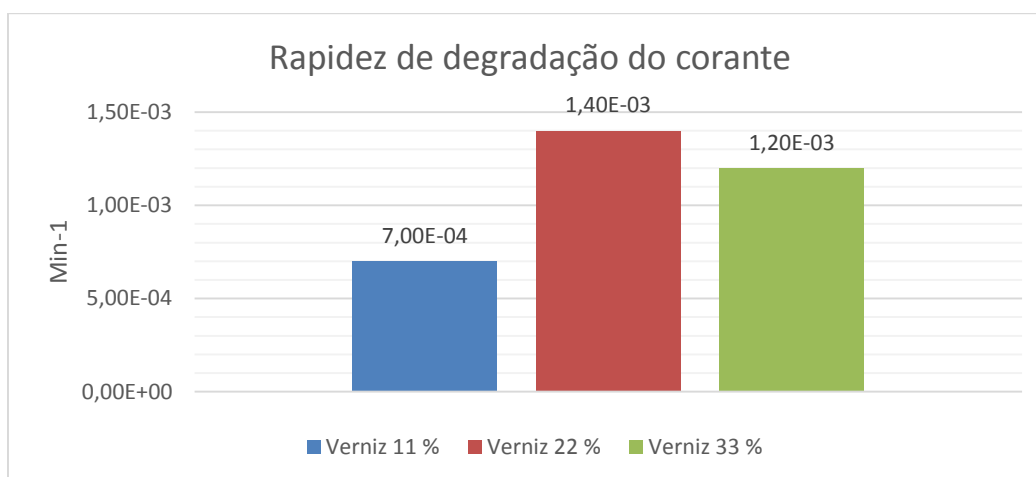


Figura 61: Rapidez de degradação do corante para a duração total dos ensaios.

Verificou-se que a rapidez de degradação do corante na composição contendo 22% de  $\text{TiO}_2$  foi superior em cerca de 14,3% à composição contendo 33% de  $\text{TiO}_2$  e superior em cerca de 50% à composição contendo 11% de  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.4 Ensaio de refletância

Como ajuda complementar na análise e compreensão dos resultados dos ensaios de absorvância, por estes não terem sido totalmente claros, optou-se por fazer um ensaio de refletância especular a cada uma das amostras utilizadas no ensaio de absorvância.

Na apresentação dos resultados dos ensaios de refletância optou-se por apresentar um gráfico com os resultados obtidos a partir do varrimento das amostras com o espectrofotômetro, o qual mostra as respectivas curvas de refletância, como se pode ver na Figura 62.

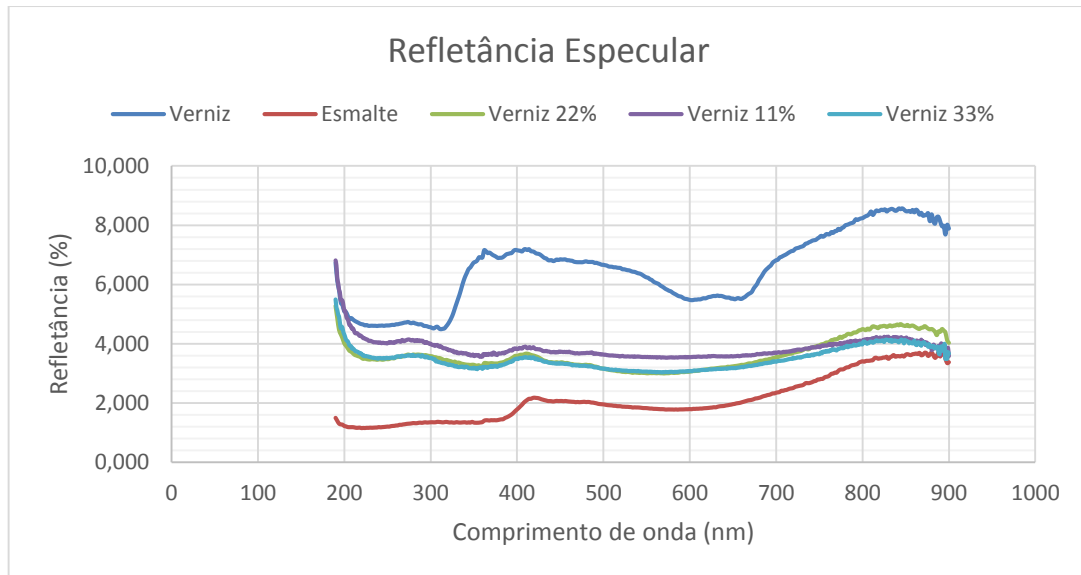


Figura 62: Valores do ensaio de refletância especular para as diferentes tintas.

A partir do ensaio de refletância, o verniz foi o que apresentou maiores valores de refletância, em especial na zona da gama dos azuis do espectro visível (400 a 500 nm). Isto explica o porquê deste apresentar um suposto comportamento fotocatalítico o qual não era possível pois este não contém qualquer quantidade de TiO<sub>2</sub>, confirmando assim que em vez de ter ocorrido absorvância ocorreu adsorvância (corante fixado na superfície da amostra) como se pode ver na Figura 63. Para as três amostras com adições de TiO<sub>2</sub> ao verniz verificou-se que estas apresentam valores muito próximos entre elas, tendo valores de refletância quase constantes ao longo do espectro eletromagnético. O esmalte foi o que apresentou menores valores de refletância, o que não deixa de ser estranho, já que este apresenta cor branca. Uma possível explicação deste resultado é a presença de uma superfície mais rugosa e menos homogênea, pelo que seria recomendado realizarem-se ensaios de refletância difusa em vez de ensaios de refletância especular de modo a comprovar este resultado, captando assim os feixes refletidos em várias direções, devido à irregularidade da mesma.

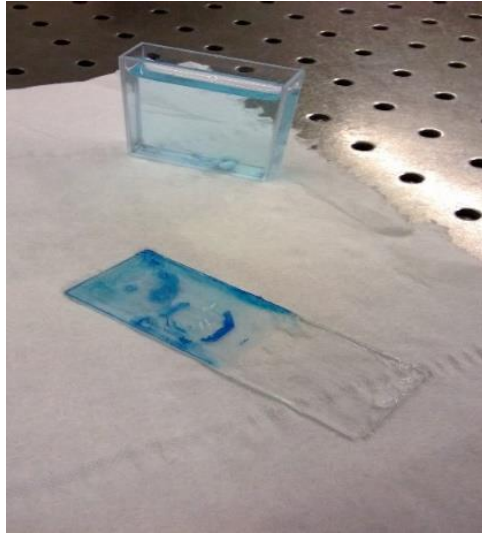


Figura 63: Concentração de corante na superfície do verniz (adsorveu).

## 6 CONCLUSÕES DO ESTUDO

O objetivo principal desta dissertação consistiu no estudo da influência da adição de nanopartículas de dióxido de titânio na forma de anatase a um verniz comercial, otimizando a percentagem de modo a esta apresentar maior eficiência fotocatalítica. Para tal as amostras foram sujeitas a testes de absorvância de um corante, mais concretamente de uma solução aquosa de azul-de-metileno, sendo este o poluente orgânico e recorrendo a um espectrofotómetro.

Como resultado desta investigação, conseguiu-se obter efeito fotocatalítico nas três amostras às quais foram adicionadas diferentes percentagens de dióxido de titânio, as quais apresentavam 11%, 22% e 33% de  $\text{TiO}_2$  na sua composição. A amostra que obteve maior eficiência fotocatalítica foi a que continha 22% deste semiconductor, seguida da que continha 33% e por último a amostra com 11%, o que mostra que a eficácia da incorporação destas nanopartículas não é maior quanto maior for a adição destas ao verniz, existindo um limite máximo para o qual o dióxido de titânio deve ser adicionado. A percentagem de adição de 22% não deve estar muito longe da sua composição mais otimizada, já que a empresa fornecedora da tinta e do verniz, usa na composição da sua tinta esmaltada uma percentagem de aproximadamente 22% de dióxido de titânio nanométrico, sendo que este se apresenta na forma de rutilo, contudo, importa salientar que a adição de rutilo tem como objetivo conferir a cor branca ao esmalte.

Tanto para a amostra de verniz com 0% de adição de  $\text{TiO}_2$  (de referência), como para a amostra com tinta esmaltada, não foi possível fazer uma comparação destas com as restantes três amostras. A primeira porque revelou ser suscetível a adsorver o corante, embora se esperasse uma absorvância nula ou aproximada de zero, tal como comprovam os testes de refletância realizados à mesma, nos quais esta apresenta um pico de reflexão na zona dos azuis do espetro visível. A segunda porque revelou ter um comportamento fora dos parâmetros normais de rapidez de degradação do corante, o que pode ser explicado por ter dissolvido algum dos seus constituintes no corante, poluindo este, embora fosse esperada uma absorvância menor que em qualquer uma das outras três amostras, já que o dióxido de titânio que contem é na forma de rutilo, sendo pouco eficaz como semiconductor com propriedades fotocatalíticas.

Outro dos objetivos deste trabalho foi a de analisar a aderência destas tintas e vernizes a diferentes argamassas, já que a aderência é uma propriedade essencial que cada tinta ou verniz tem que cumprir. Foi testada a aderência para as cinco composições de tinta, recorrendo a ensaios de arrancamento por tração segundo a norma EN 1015-12:2000, sendo as argamassas à base de cal hidráulica, cal aérea, cimento e gesso, e ainda estas quatro mas com adição na sua composição de 40% de material de mudança de fase (PCM). Tirando casos pontuais, obtiveram-se valores de aderência bastante satisfatórios, já que houveram poucas roturas pela camada de tinta, exceto no caso do gesso (com e sem PCM), em que foi possível obter maiores valores de carga de rotura das argamassas e por isso a interface tinta-argamassa ficou sujeita a valores de tração maiores.

Quando analisadas as forças adesivas e o tipo de rotura para todas as amostras, verificou-se que geralmente as argamassas de cimento e cal hidráulica, estas com e sem PCM, romperam pela própria argamassa, enquanto que as de gesso e cal aérea (com e sem PCM), romperam na aderência entre a interface tijolo-argamassa. A incorporação de PCM nas argamassas revelou um decréscimo significativo na carga de rotura necessária para estas romperem. As argamassas de cimento contendo PCM foram as que manifestaram um maior decréscimo na sua carga de rotura. Já as argamassas de cal aérea contendo PCM manifestaram ser muito pouco aderentes ao tijolo com valores de carga de rotura muito pequenos. As argamassas de gesso mostraram um bom comportamento com a incorporação de PCM, sendo que em dois dos resultados obtidos, estas ultrapassaram mesmo os valores de carga de rotura das argamassas de gesso de referência (0% PCM).

A retração nas argamassas foi elevada tendo em conta a incorporação de PCM. De forma a contornar este problema, optou-se por adicionar 1% de fibras à composição das argamassas, controlando desta forma a fissuração das argamassas.

Na incorporação das diferentes percentagens (em pasta) de dióxido de titânio ao verniz, verificou-se que este apresenta uma opacidade pouco satisfatória, sendo que as diferentes percentagens de adição de  $TiO_2$  ao verniz não traduziram num aumento significativo da opacidade, sendo a argamassa de cimento a que apresentou resultados menos satisfatórios.

Por outro lado, quando o dióxido de titânio foi adicionado em peso (11%), este revelou um bom poder de cobertura, mudando mesmo de cor, entre o acinzentado (adição em pasta) para branco (traço em peso).



## 6.1 Trabalhos futuros

Após a presente investigação, esta permite tirar algumas direções a seguir para futuros trabalhos a realizar nesta área científica.

Depois de analisar os ensaios de absorvância, estes revelaram que o tempo utilizado foi curto devido à degradação do corante ter sido lenta, devendo-se de futuro prolongar o período de tempo do ensaio, de modo a ter um resultado final das amostras. Outra solução poderá passar por utilizar um semiconductor mais eficiente que o P25 da Evonik, por exemplo, um produzido internamente pelo Departamento de Física da Universidade do Minho, o qual referem ser 10 a 20% melhor.

Outro trabalho a realizar, poderá passar por incorporar o mesmo semiconductor na base (sem pigmentos) da tinta esmaltada da Barbot em vez do verniz, e comparar os resultados com o esmalte, com o verniz e com os vernizes aditivados com  $\text{TiO}_2$ .

Neste trabalho não houve a possibilidade de testar as tintas a testes de purificação do ar, por isso, podem ser submetidas a vários poluentes de modo a ser testada a degradação destes.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Portuguesa de Tintas. (2013). [www.aptintas.pt](http://www.aptintas.pt). Obtido em 22/01/2013: <http://www.aptintas.pt/composicao.aspx>.

Associação Portuguesa de Tintas. (2013). [www.aptintas.pt](http://www.aptintas.pt). Obtido em 25/01/2013: <http://www.aptintas.pt/tiposTintas.aspx>.

Auvinen, J.; Wirtanen, L. (2008). The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, Issue 18, pp 4101-4112. Elsevier: Amsterdam.

Azevedo, Nuno. (2011). *Materiais de Construção com Capacidade Fotocatalítica – Argamassas de Auto Limpeza*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho: Guimarães.

Bakker, Erik. (2008). *Nanotechnology and human health in the construction industry – Report for the degree of MSc. NanoScience*. IVAM BV: Amsterdam.

Baptista, Angela. (2004). *Contributo para a reabilitação do Centro Histórico de Vila Nova de Gaia. A cor nos revestimentos de fachada*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho: Guimarães.

Breitbach, Aécio. (2011). *Incorporação de TiO<sub>2</sub> em tinta para obtenção de propriedades auto-limpante e despoluidora*. Universidade Federal de Santa Catarina: Santa Catarina.

Cai, R.; Van, G.; Aw, P.; Itoh, K. (2006). Solar-driven self-cleaning for a paint surface. *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 9, Issues 5-6, pp 829-835. Elsevier: Amsterdam.

Carneiro, C.; Vieira, R.; Mendes, A.; Magalhães, F. (2012). Nanocomposite acrylic paint with self-cleaning action. *Jornal of Coating Technology and Research*, Vol. 9, Issue 6, pp 687-693. ACA and OCCA.

CEPE. (2013). “Added value sheets” – A short history of paints and coatings. CEPE publication: Bruxelas.

CEPE. (2013). Guia para a Redução de COV nas Tintas Decorativas. CEPE Technical Committee: Bruxelas.

Coelho, Rui. (2012). Qualidade do ar interior (produtos). Seminário: Mercado de tintas, exigências e perspectivas. Grande Hotel do Luso: Luso.

Costa, A; Chiarello, G.; Selli, E.; Guarino, M. (2012). Effects of TiO<sub>2</sub> based photocatalytic paint on concentrations and emissions of pollutants and on animal performance in a swine weaning unit. *Journal of Environmental Management*, Vol. 96, Issue 1, pp 86-90. Elsevier: Amsterdam.

Cruz, Rui. (2009). *Desenhos do Futuro: uma análise sociológica sobre nanotecnologia*. Tese de Mestrado, Universidade do Minho: Braga.

Cunha, S.; Alves, V.; Aguiar, J.; Ferreira, V. (2013). *Argamassas Térmicas Sustentáveis: O Contributo dos Materiais de Mudança de Fase*. Trabalho de Investigação no âmbito do projeto Contributo de Argamassas Térmicas Ativas para a Eficiência Energética dos Edifícios. Universidade do Minho: Guimarães.

Diretiva 2004/42/CE. (2004). Relativa à Limitação das Emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) Resultantes da Utilização de Solventes Orgânicos em Certas Tintas e Vernizes e Produtos de Revestimento Automóvel. *Jornal Oficial da União Europeia* pp 94: Lisboa.

Donadio, Paulo. (2011). *Manual Básico sobre Tintas*. Águia Química: Ponta Grossa.

EN 1015-12. (2000). Methods of test for mortar for masonry – Part 12 : Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrate. European Committee for Standardization : Brussels.

Freire, Adriana. (2006). *O Uso das Tintas na Construção Civil*. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.

Kaiser, Jean-Pierre; Zuin, Stefano; Wick, Peter. (2013). Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of the Total Environment*, Vol. 442, pp 282-289. Elsevier: Amsterdam.

Lambourne, R. (1987). *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. Ellis Horwood: Chichester.

Maggos, Th; Bartzis, J.; Liakou, M.; Gobin, C. (2007). Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: A real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 146, Issue 3, pp 668-673. Elsevier: Amsterdam.

Marques, J.; Oliveira, L.; Pinto, R.; Coutinho, P.; Parpot, P.; Góis, J.; Coelho, J.; Magalhães, F.; Tavares, C. (2013). Release of Volatile Compounds from Polymeric Microcapsules Mediated by Photocatalytic Nanoparticles – Research Article. *International Journal of Photoenergy*, Volume 2013. Hindawi Publishing Corporation.

Mathiazhagan, A.; Joseph, Rani. (2011). Nanotechnology - A New Prospective in Organic Coating – Review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2, Nº. 4.

Matos, M. (2008). Estudo da Incorporação de Estearatos em Tintas de Forma a Aumentar a sua Impermeabilidade à Água. Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Bragança: Bragança.

Nogueira, José. (2009). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes, Vol. I*. Associação Rede de Competências em Polímeros: Porto. ISBN: 978-989-95903-0-4.

Nogueira, José. (2009). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes, Vol. III*. Associação Rede de Competências em Polímeros: Porto. ISBN: 978-989-95903-0-4.

NP-41. (1982). Tintas e Vernizes – Terminologia. Definições. Direção-Geral da Qualidade: Lisboa.

NP-42. (1982). Tintas e Vernizes – Classificação. Direção-Geral da Qualidade: Lisboa.

Paramés, João; Brito, Jorge. (2010). Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza. *Teoria e Prática na Engenharia Civil*, Nº 15, pp 55-62. Dunas: Rio Grande.

Pereira, Miguel; Jalali, Said; Torgal, F. (2009). Argamassas aditivadas com Dióxido de Titânio: Uma solução eficaz no combate aos graffitis. Associação Portuguesa dos Comerciantes de Materiais: Porto.

PICADA. (2013). <http://www.picada-project.com>. Obtido em 20/01/2013:  
<http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf?OpenDataBase>.

Pirola, C.; Boffito, D.; Vitali, S.; Bianchi, C. (2011). Photocatalytic coatings for building industry: study of 1 year of activity in the NOx degradation. Journal of Coating Technology and Research, Vol. 9, Issue 4, pp 453-458. ACA and OCCA.

Rabek, F. (1995). *Polymer photodegradation*. Chapman & Hall: London.

Salasar, C. (2007). Estudo sobre Emissão de Compostos Orgânicos Voláteis COV em Tintas Imobiliárias à Base de Solvente e Água. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina: Paraná.

Salthammer, T.; Fuhrmann, F. (2007). Photocatalytic Surface Reactions on Indoor Wall Paint. Environmental Science & Technology, Vol. 41, pp 6573-6578. American Chemical Society: Washington DC.

Silva, Abel. (2008). Medidas de radiação solar ultravioleta em Belo Horizonte e saúde pública. Revista Brasileira de Geofísica: São Paulo.

Smithsonian Magazine (2013). <http://www.smithsonianmag.com>. Obtido em:  
<http://www.smithsonianmag.com/history-archaeology/This-1600-Year-Old-Goblet-Shows-that-the-Romans-Were-Nanotechnology-Pioneers-220563661.html>.

Tavares, C.; Marques, S.; Viseu, T.; Teixeira, V.; Carneiro, J.; Alves, E.; Barradas, N.; Munnik, F.; Girardeau, T.; Rivière, J. (2009). Enhancement in the photocatalytic nature of nitrogen-doped PVD-grown titanium dioxide thin films. Journal of Applied Physics Vol. 106. American Institute of Physics: New York.

Tavares, C.; Vieira, J.; Rebouta, L.; Hungerford, G.; Coutinho, P.; Teixeira, V.; Carneiro, J.; Fernandes, A. (2007). Reactive sputtering deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates. *Materials Science and Engineering B*, Vol. 138, pp 139-143. Elsevier: Amsterdam.

Torgal, F.; Jalali, S. (2010). Toxicidade de materiais de construção: uma questão incontornável na construção sustentável. *Ambiente Construído*, Vol. 10, Nº 3, pp 41-53. Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído: Porto Alegre.

Wang; Zhang; Zhu; Shi. (2007). Preparation and properties of nano-TiO<sub>2</sub> modified interior wall paint. *Journal of Shanghai University*, Vol. 11, Issue 4, pp 432-436. Shanghai University Press: Shanghai.

Zuppirol, Libero; Bussac, Marie-Noëlle. (2001) – *Traoté Couleurs*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes: Lousanne. ISBN 2-88074-430-x





## ANEXOS

# 1. Resultados dos Ensaio de Aderência

## 1.1 Esmalte


Quadro 1: Argamassa de cal hidráulica de referência pintada com esmalte.

Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	700	0,357	B (Argamassa)
C2	680	0,346	B (Argamassa)
C3	650	0,331	B (Argamassa)
C4	200	0,102	Mal Realizado
C5	500	0,255	B (Argamassa)
Valor Médio	633	0,322	-
Desvio-Padrão	90,692	0,046	-

Quadro 2: Argamassa de gesso de referência pintada com esmalte.


Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1100	0,560	A (Tinta)
C2	1000	0,509	A (Tinta)
C3	1100	0,560	A (Tijolo)
C4	1150	0,586	A (Tinta)
C5	1250	0,637	A (Tijolo)
Valor Médio	1120	0,570	-
Desvio-Padrão	90,830	0,046	-

Quadro 3: Argamassa de cimento de referência pintada com esmalte.




Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1050	0,535	B (Argamassa)
C2	900	0,458	B (Argamassa)
C3	980	0,499	B (Argamassa)
C4	800	0,407	B (Argamassa)
C5	750	0,382	B (Argamassa)
Valor Médio	896	0,456	-
Desvio-Padrão	123,814	0,063	-

Quadro 4: Argamassa de cal aérea de referência pintada com esmalte.



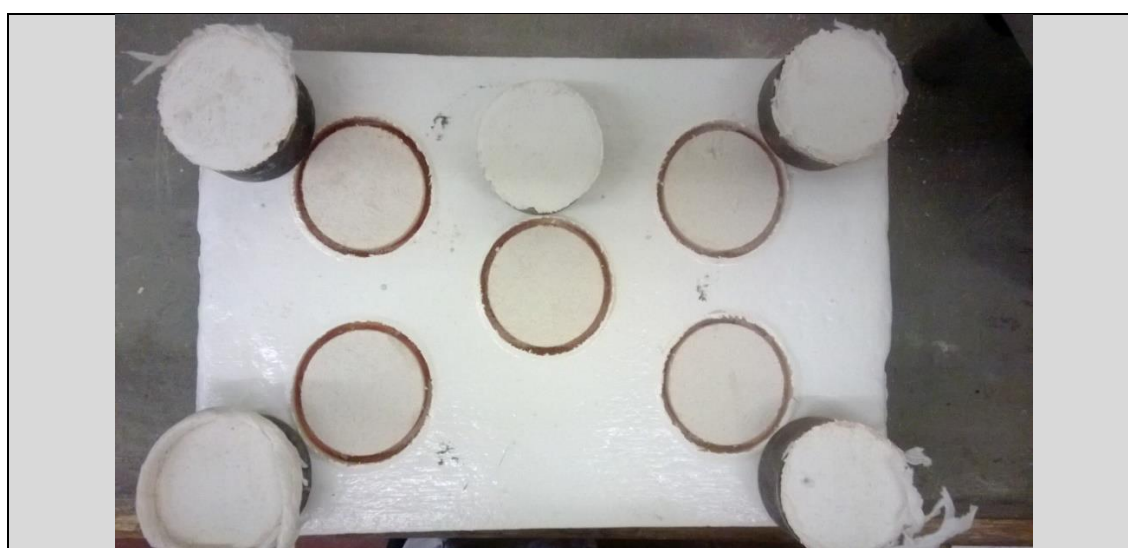
Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	200	0,102	A (Tijolo)
C2	290	0,148	A (Tijolo)
C3	200	0,102	A (Tijolo)
C4	300	0,153	A (Tijolo)
C5	290	0,148	A (Tijolo)
Valor Médio	256	0,131	-
Desvio-Padrão	51,284	0,026	-

Quadro 5: Argamassa de cal hidráulica com 40% PCM e 1% fibras pintada com esmalte.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	300	0,153	B (Argamassa)
C2	390	0,199	B (Argamassa)
C3	350	0,178	B (Argamassa)
C4	350	0,178	B (Argamassa)
C5	450	0,229	B (Argamassa)
Valor Médio	368	0,187	-
Desvio-Padrão	55,857	0,028	-


Quadro 6: Argamassa de gesso com 40% PCM e 1% fibras pintada com esmalte.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	490	0,250	A (Tinta)
C2	400	0,204	A (Tinta)
C3	400	0,204	A (Tinta)
C4	560	0,285	A (Tinta)
C5	350	0,178	A (Tinta)
Valor Médio	440	0,224	-
Desvio-Padrão	83,96428	0,043	-




Quadro 7: Argamassa de cimento com 40% PCM e 1% fibras pintada com esmalte.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	110	0,056	A (Tinta)
C2	195	0,100	B (Argamassa)
C3	110	0,056	B (Argamassa)
C4	200	0,102	B (Argamassa)
C5	150	0,076	B (Argamassa)
Valor Médio	153	0,078	-
Desvio-Padrão	43,8178	0,022	-


Quadro 8: Argamassa de cal aérea com 40% PCM e 1% fibras pintada com esmalte.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	200	0,102	A (Tijolo)
C2	300	0,153	A (Tijolo)
C3	100	0,051	A (Tijolo)
C4	300	0,153	A (Tijolo)
C5	200	0,102	A (Tijolo)
Valor Médio	220	0,112	-
Desvio-Padrão	83,666	0,043	-


## 1.2 Verniz

Quadro 9: Argamassa de cal hidráulica de referência pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	600	0,306	B (Argamassa)
C2	790	0,402	B (Argamassa)
C3	510	0,260	B (Argamassa)
C4	690	0,351	B (Argamassa)
C5	680	0,346	B (Argamassa)
Valor Médio	654	0,333	-
Desvio-Padrão	105,024	0,053	-

Quadro 10: Argamassa de gesso de referência pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1100	0,560	A (Tijolo)
C2	1080	0,550	A (Tijolo)
C3	1270	0,647	A (Verniz)
C4	780	0,397	A (Tijolo)
C5	1050	0,535	A (Tijolo)
Valor Médio	1056	0,538	-
Desvio-Padrão	176,437	0,090	-

Quadro 11: Argamassa de cimento de referência pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1000	0,509	B (Argamassa)
C2	1200	0,611	B (Argamassa)
C3	1250	0,637	B (Argamassa)
C4	1050	0,535	B (Argamassa)
C5	1300	0,662	B (Argamassa)
Valor Médio	1160	0,590	-
Desvio-Padrão	129,422	0,066	-

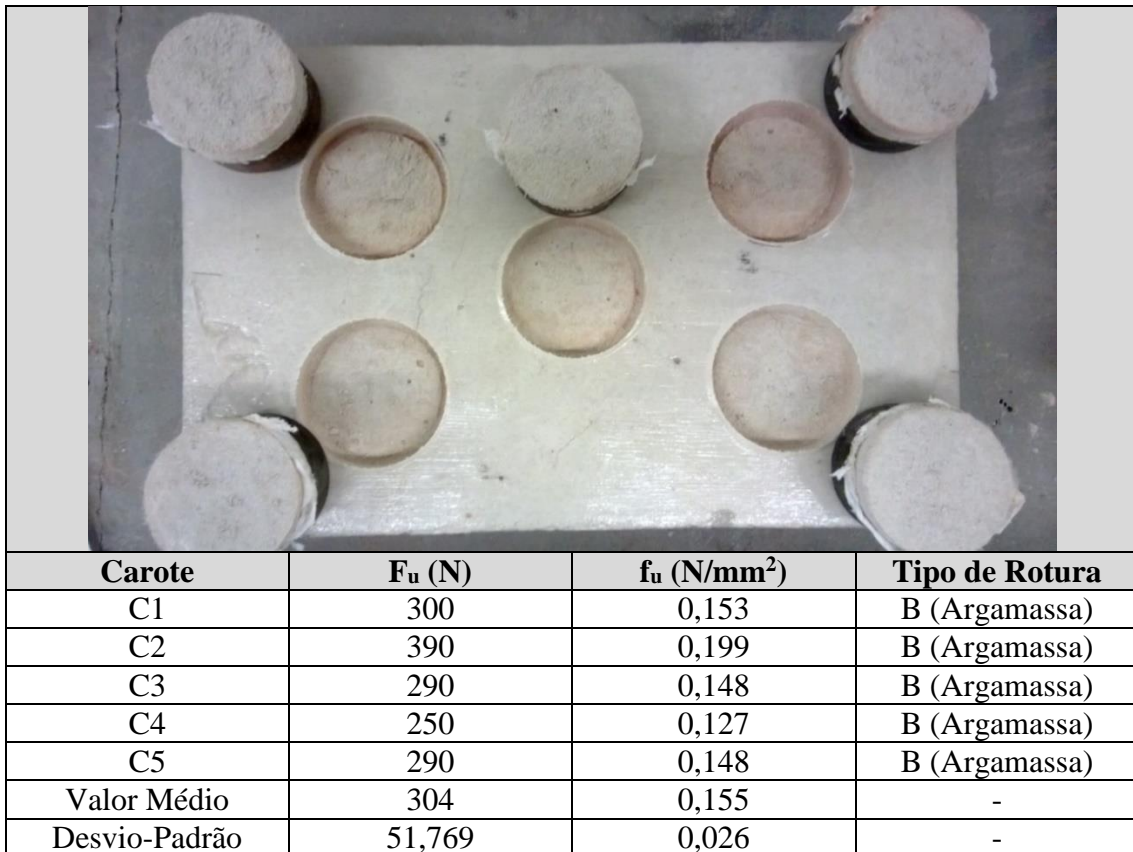
Quadro 12: Argamassa de cal aérea de referência pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	400	0,204	A (Tijolo)
C2	300	0,153	A (Tijolo)
C3	400	0,204	A (Tijolo)
C4	300	0,153	A (Tijolo)
C5	200	0,102	A (Tijolo)
Valor Médio	320	0,163	-
Desvio-Padrão	83,666	0,043	-

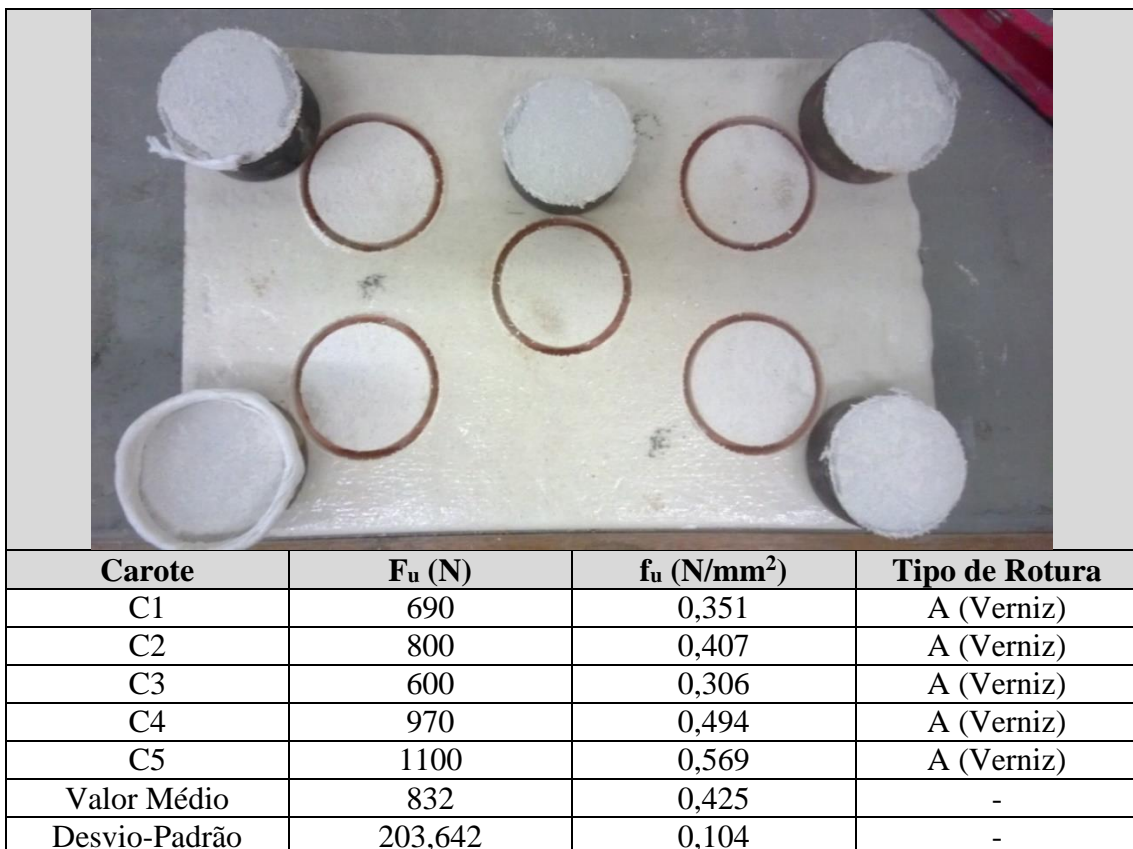


Quadro 13: Argamassa de cal hidráulica com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	300	0,153	B (Argamassa)
C2	390	0,199	B (Argamassa)
C3	290	0,148	B (Argamassa)
C4	250	0,127	B (Argamassa)
C5	290	0,148	B (Argamassa)
Valor Médio	304	0,155	-
Desvio-Padrão	51,769	0,026	-

Quadro 14: Argamassa de gesso com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	690	0,351	A (Verniz)
C2	800	0,407	A (Verniz)
C3	600	0,306	A (Verniz)
C4	970	0,494	A (Verniz)
C5	1100	0,569	A (Verniz)
Valor Médio	832	0,425	-
Desvio-Padrão	203,642	0,104	-



Quadro 15: Argamassa de cimento com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	400	0,204	A (Tijolo)
C2	300	0,153	A (Tijolo)
C3	500	0,255	A (Tijolo)
C4	500	0,255	A (Verniz)
C5	400	0,204	A (Tijolo)
Valor Médio	420	0,214	-
Desvio-Padrão	83,666	0,043	-


Quadro 16: Argamassa de cal aérea com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz.



Carote	$F_u$ (N)	$f_u$ (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	300	0,153	A (Tijolo)
C2	50	0,025	A (Tijolo)
C3	50	0,025	A (Tijolo)
C4	110	0,056	A (Tijolo)
C5	100	0,051	A (Tijolo)
Valor Médio	122	0,062	-
Desvio-Padrão	103,296	0,053	-

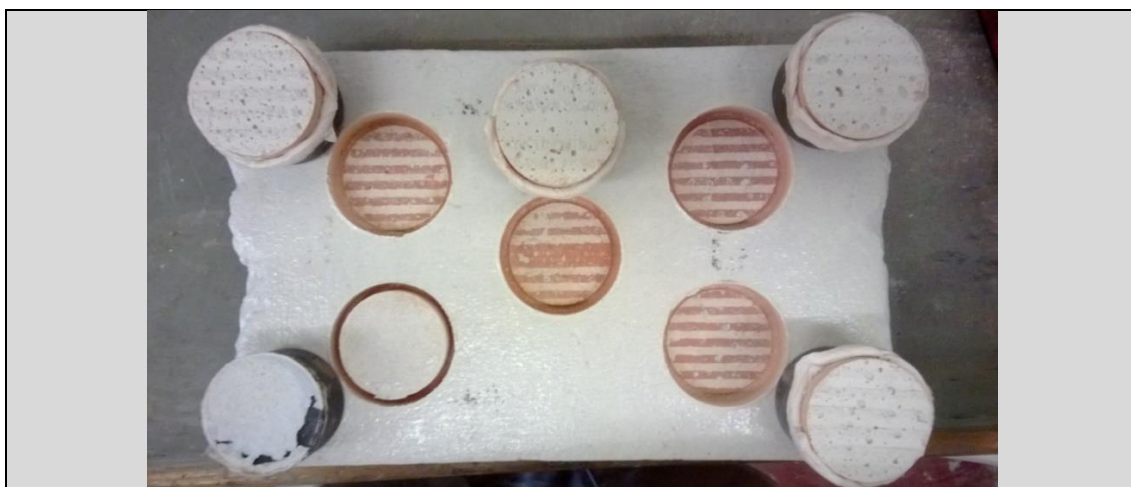
### 1.3 Verniz 11% TiO<sub>2</sub>

Quadro 17: Argamassa de cal hidráulica de referência pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	700	0,357	B (Argamassa)
C2	680	0,346	B (Argamassa)
C3	700	0,357	B (Argamassa)
C4	600	0,306	B (Argamassa)
C5	640	0,326	B (Argamassa)
Valor Médio	664	0,338	-
Desvio-Padrão	43,359	0,022	-

Quadro 18: Argamassa de gesso de referência pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	980	0,499	A (Tijolo)
C2	610	0,311	A (Tijolo)
C3	980	0,499	A (Tijolo)
C4	700	0,362	Mal Realizado
C5	800	0,407	A (Tijolo)
Valor Médio	843	0,429	-
Desvio-Padrão	176,706	0,090	-

Quadro 19: Argamassa de cimento de referência pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1300	0,662	B (Argamassa)
C2	1240	0,632	B (Argamassa)
C3	1300	0,662	B (Argamassa)
C4	1100	0,560	B (Argamassa)
C5	1200	0,611	B (Argamassa)
Valor Médio	1228	0,609	-
Desvio-Padrão	83,187	0,042	-

Quadro 20: Argamassa de cal aérea de referência pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	290	0,148	A (Tijolo)
C2	180	0,092	A (Tijolo)
C3	100	0,051	A (Tijolo)
C4	130	0,066	A (Tijolo)
C5	300	0,153	A (Tijolo)
Valor Médio	200	0,102	-
Desvio-Padrão	91,378	0,047	-



Quadro 21: Argamassa de cal hidráulica com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.




Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	150	0,076	A (Verniz)
C2	110	0,056	A (Verniz)
C3	180	0,092	A (Verniz)
C4	150	0,076	A (Verniz)
C5	150	0,076	A (Verniz)
Valor Médio	148	0,075	-
Desvio-Padrão	24,900	0,013	-

Quadro 22: Argamassa de gesso com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.




Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	790	0,402	A (Tijolo)
C2	880	0,448	A (Tijolo)
C3	1000	0,509	A (Tijolo)
C4	900	0,458	A (Tijolo)
C5	700	0,357	A (Tijolo)
Valor Médio	854	0,435	-
Desvio-Padrão	113,930	0,058	-

Quadro 23: Argamassa de cimento com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	190	0,097	B (Argamassa)
C2	180	0,092	B (Argamassa)
C3	200	0,102	B (Argamassa)
C4	210	0,107	B (Argamassa)
C5	200	0,102	B (Argamassa)
Valor Médio	196	0,100	-
Desvio-Padrão	11,402	0,006	-


Quadro 24: Argamassa de cal aérea com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 11% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	100	0,051	A (Tijolo)
C2	-	-	Mal Realizado
C3	-	-	Mal Realizado
C4	190	0,097	A (Tijolo)
C5	100	0,051	A (Tijolo)
Valor Médio	130	0,066	-
Desvio-Padrão	51,962	0,026	-


## 1.4 Verniz 22% TiO<sub>2</sub>

Quadro 25: Argamassa de cal hidráulica de referência pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	800	0,407	B (Argamassa)
C2	800	0,407	B (Argamassa)
C3	900	0,458	B (Argamassa)
C4	460	0,234	B (Argamassa)
C5	500	0,255	B (Argamassa)
Valor Médio	692	0,352	-
Desvio-Padrão	198,293	0,101	-

Quadro 26: Argamassa de gesso de referência pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	890	0,453	A (Tijolo)
C2	950	0,484	A (Tijolo)
C3	800	0,407	A (Tijolo)
C4	830	0,423	A (Tijolo)
C5	1100	0,560	A (Tijolo)
Valor Médio	914	0,465	-
Desvio-Padrão	118,870	0,061	-



Quadro 27: Argamassa de cimento de referência pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1500	0,764	A (Verniz)
C2	1200	0,611	A (Verniz)
C3	1500	0,764	C (Tijolo)
C4	1600	0,815	C (Tijolo)
C5	1550	0,789	C (Tijolo)
Valor Médio	1470	0,749	-
Desvio-Padrão	156,525	0,080	-

Quadro 28: Argamassa de cal aérea de referência com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



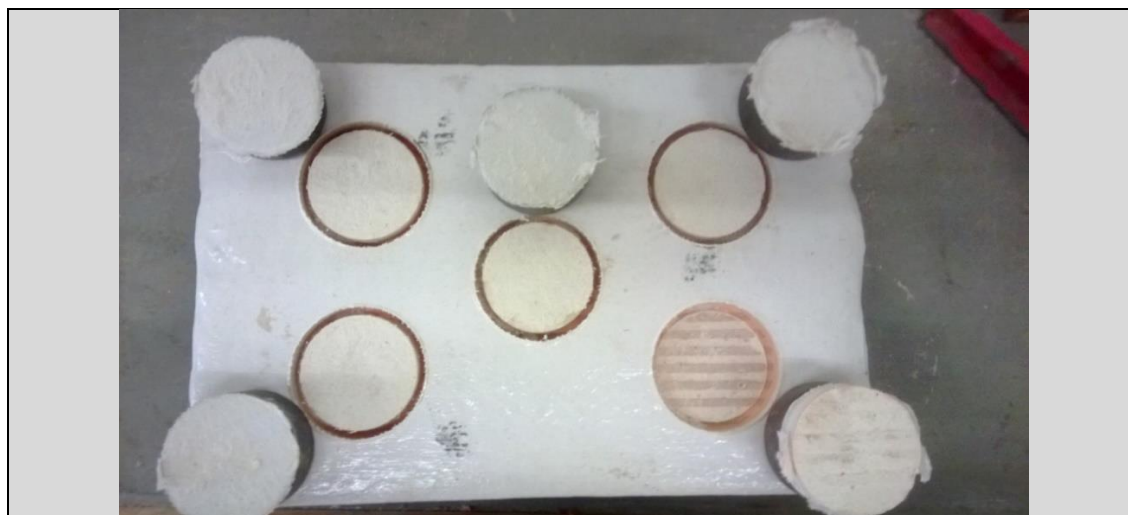
Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	250	0,127	A (Tijolo)
C2	380	0,194	A (Tijolo)
C3	400	0,051	Mal Realizado
C4	250	0,127	A (Tijolo)
C5	380	0,194	A (Tijolo)
Valor Médio	315	0,161	-
Desvio-Padrão	75,056	0,038	-

Quadro 29: Argamassa de cal hidráulica com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	300	0,153	B (Argamassa)
C2	300	0,153	B (Argamassa)
C3	380	0,194	B (Argamassa)
C4	400	0,204	B (Argamassa)
C5	400	0,204	B (Argamassa)
Valor Médio	356	0,182	-
Desvio-Padrão	51,769	0,026	-


Quadro 30: Argamassa de gesso com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1100	0,560	A (Verniz)
C2	1100	0,560	A (Verniz)
C3	940	0,479	A (Verniz)
C4	1250	0,637	A (Verniz)
C5	960	0,489	A (Tijolo)
Valor Médio	1070	0,545	-
Desvio-Padrão	125,698	0,064	-




Quadro 31: Argamassa de cimento com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	500	0,255	B (Argamassa)
C2	430	0,219	B (Argamassa)
C3	200	0,102	B (Argamassa)
C4	400	0,204	B (Argamassa)
C5	400	0,204	B (Argamassa)
Valor Médio	386	0,197	-
Desvio-Padrão	111,714	0,057	-


Quadro 32: Argamassa de cal aérea com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 22% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	290	0,148	A (Tijolo)
C2	200	0,102	A (Tijolo)
C3	100	0,051	A (Tijolo)
C4	180	0,092	A (Tijolo)
C5	150	0,076	A (Tijolo)
Valor Médio	184	0,094	-
Desvio-Padrão	70,214	0,036	-


## 1.5 Verniz 33% TiO<sub>2</sub>

Quadro 33: Argamassa de cal hidráulica de referência pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	650	0,331	B (Argamassa)
C2	750	0,382	B (Argamassa)
C3	640	0,326	B (Argamassa)
C4	880	0,448	B (Argamassa)
C5	900	0,458	B (Argamassa)
Valor Médio	764	0,389	-
Desvio-Padrão	123,004	0,063	-

Quadro 34: Argamassa de gesso de referência pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1150	0,586	A (Tijolo)
C2	860	0,438	A (Tijolo)
C3	980	0,499	A (Tijolo)
C4	1080	0,550	A (Tijolo)
C5	1210	0,616	A (Tijolo)
Valor Médio	1056	0,538	-
Desvio-Padrão	139,032	0,071	-

Quadro 35: Argamassa de cimento de referência pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	1900	0,968	C (Tijolo)
C2	1800	0,917	C (Tijolo)
C3	1700	0,866	C (Tijolo)
C4	1600	0,815	C (Tijolo)
C5	1700	0,866	C (Tijolo)
Valor Médio	1740	0,886	-
Desvio-Padrão	114,018	0,058	-


Quadro 36: Argamassa de cal aérea de referência pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	400	0,204	A (Tijolo)
C2	380	0,194	A (Tijolo)
C3	310	0,158	A (Tijolo)
C4	300	0,153	A (Tijolo)
C5	300	0,153	A (Tijolo)
Valor Médio	338	0,172	-
Desvio-Padrão	48,166	0,025	-




Quadro 37: Argamassa de cal hidráulica com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.




Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	380	0,194	B (Argamassa)
C2	490	0,250	A (Verniz)
C3	400	0,204	B (Argamassa)
C4	295	0,150	A (Verniz)
C5	390	0,199	B (Argamassa)
Valor Médio	391	0,199	-
Desvio-Padrão	69,318	0,035	-

Quadro 38: Argamassa de gesso com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.




Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	800	0,407	A (Tijolo)
C2	980	0,499	A (Tijolo)
C3	880	0,448	A (Tijolo)
C4	855	0,435	A (Tijolo)
C5	900	0,458	A (Tijolo)
Valor Médio	883	0,449	-
Desvio-Padrão	65,917	0,034	-

Quadro 39: Argamassa de cimento com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	120	0,061	B (Argamassa)
C2	200	0,102	B (Argamassa)
C3	200	0,102	B (Argamassa)
C4	200	0,102	B (Argamassa)
C5	190	0,097	B (Argamassa)
Valor Médio	182	0,093	-
Desvio-Padrão	34,929	0,018	-

Quadro 40: Argamassa de cal aérea com 40% PCM e 1% fibras pintada com verniz 33% TiO<sub>2</sub>.



Carote	F <sub>u</sub> (N)	f <sub>u</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Tipo de Rotura
C1	110	0,056	A (Tijolo)
C2	220	0,112	A (Tijolo)
C3	50	0,025	A (Tijolo)
C4	100	0,051	A (Tijolo)
C5	140	0,071	A (Tijolo)
Valor Médio	124	0,063	-
Desvio-Padrão	62,690	0,032	-