

UTILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) EM MATRIZ CIMENTÍCIA COMO FOTOCATISADOR DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

C. A. Casagrande¹, D. Hotza¹, W. L. Repette¹, L. F. Jochem¹

¹Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Rua João Pio Duarte s/n – Córrego Grande – Florianópolis – Santa Catarina, 88040-900.

cezar.acasa@gmail.com

O uso de dióxido de titânio (TiO₂) na fotodegradação de óxidos de nitrogênio (NO_x) é uma tecnologia que pode contribuir contra a poluição ambiental. Este trabalho mostra a viabilidade de utilizar TiO₂ em argamassas para fotocatalise. A titânia Degussa P25 foi caracterizada química e fisicamente, revelando que a amostra compõe-se de nanopartículas, porém apresenta-se aglomerada. Confeccionaram-se corpos de prova (CP's) com adição de titânia e em ensaios de NO_x aos 28, 60 e 120 dias de idade dos CP's, revelando que 3% foi capaz de degradar 100% de NO_x do fluxo gasoso. Revelou-se que as condições como umidade relativa, fluxo e intensidade de radiação são relevantes quando se trata da eficiência na fotocatalise, podendo alterar a eficiência variando essas condições. A fotocatalise com titânia em matriz cimentícia mostrou-se eficiente na degradação de NO_x, apresentando-se como técnica promissora para o controle na poluição ambiental.

Palavras-chave: fotocatalise, dióxido de titânio (TiO₂), argamassas, óxidos de nitrogênio (NO_x).

INTRODUÇÃO

Com o aumento das emissões de gases poluentes de reações por combustão, tem-se cada vez mais intensificado o desenvolvimento de alternativas para a redução de gases provenientes desses agentes. Como resultado da combustão em automóveis e centrais elétricas destaca-se o monóxido de nitrogênio (NO), monóxido de carbono (CO) e compostos orgânicos voláteis (VOC's), que em altas temperaturas ativam reações de N₂ e O₂ na atmosfera, onde obtém-se o NO, que é oxidado para NO₂ (FREEDMAN, 1995). O aumento de poluente, como os óxidos de nitrogênio, pode provocar chuva ácida, prejudicando a agricultura e as edificações, o monóxido de carbono pode reduzir as funções mentais, capacidade de aprendizagem, problemas circulatórios e no coração. Este problema se agrava em grandes cidades, devido a grande concentração de automóveis lançadores de poluentes (LEITE *et al.*, 2008). De acordo com as estimativas de 2011, as fontes de poluição são responsáveis pela emissão de 84,25 mil toneladas/ano de NO_x. Desse total, atribui-se aos veículos 81,7 % das emissões (CETESB, 2011).

Na indústria da construção civil, avanços têm sido alcançados recentemente com a adição de nanopartículas, nanofibras e nanotubos de carbono com o propósito de desenvolver materiais de maior desempenho, durabilidade e novas funcionalidades (SOBOLEV, 2005; BITTNER, 2009). Além disso, nanopartículas como TiO_2 , SiO_2 e CaCO_3 têm sido amplamente usados em revestimentos, tintas, pigmentos, adesivos e selantes (ZHU, 2004; SÃO MARCOS, 2008).

Na década de 70, (FUJISHIMA *et al*, 1975) provaram que a água poderia ser decomposta em hidrogênio e oxigênio, quando a luz ultravioleta (UV) é incidida sobre um eletrodo de óxido de titânio em solução aquosa. Quando exposto à radiação UV, o dióxido de titânio é conduzido a um estado eletronicamente excitado, responsável pela produção do par elétron-lacuna na camada de valência. Como consequência, ocorre a formação de radicais reativos, principalmente os radicais hidroxilas. Esses processos são denominados de Processos Oxidativos Avançados (POA), caracterizados como tecnologias alternativas e baseando-se na formação e uso de radicais hidroxilas como principal agente oxidante para degradação de poluentes orgânicos (WINKLER, 2003). Processos de degradação fotocatalítica por um óxido semiconductor (fotocatalisador) têm ganhado grande importância no tratamento de efluentes e purificação do ar, por serem consideradas tecnologias limpas, podendo em muitas situações garantir a total mineralização dos poluentes (CORDEIRO, 2004; SILVA, 2006; SCRIVENER, 2009).

O dióxido de titânio é ativado quando 3,2 eV são aplicados. Esse valor corresponde a um comprimento de onda menor que 387 nm, e representa aproximadamente 4 a 5% da energia solar que atinge a superfície terrestre (DEMIRBAS, 2009). Neste caso, o dióxido de titânio apresenta uma característica interessante de aplicação em revestimentos, uma vez que os poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no ar são absorvidos e degradados (WIESNER, 2007). Além disso, o uso do dióxido de titânio como catalisador apresenta vantagens devido ao seu baixo custo, inércia química, insolubilidade em água e estabilidade para uma ampla faixa de pH. Portanto, o dióxido de titânio tem atraído cada vez mais interesse no meio científico e industrial, devido ao seu grande potencial de uso, principalmente em pigmentos brancos de tintas, corante em alimentos, produtos eletrônicos, adesivos, fibras sintéticas, esmaltes cerâmicos, protetores solares e cosméticos (STELLMAN, 1998). Por não haver consumo do dióxido de titânio no processo de fotocatalise, as superfícies apresentam um grau muito grande de durabilidade (FUJISHIMA *et al*, 2000).

METODOLOGIA MATERIAIS E MÉTODOS

A identificação de fase foi por difratometria de raios-X (Rigaku, Mini Flex 2-Desktop). Foi realizada com a amostra na forma de pó, sendo as leituras com radiação K- α do cobre no intervalo 2θ /segundo de 10° à 80° .

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV, XL30 Philips) foi aplicada uma camada de material condutor (ouro) sobre a amostra fazendo sua superfície condutora.

A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX, Philips modelo PW 2400). Paralelamente foi feita a determinação da perda ao fogo por calcinação a 1000°C .

Para as análises de NOx foi utilizado um aparato confeccionado pelo laboratório Rodovias Verdes da UFSC.



Figura 1 - Aparato fotocatalítico



Figura 2 - Aparato de fotocatalise (MELO, 2011).

O aparato é composto por cilindros de ar sintético (79,5% de N₂ e 20,5% de O₂) e óxido nítrico (NO) de 500 ppm estabilizado em nitrogênio (N₂), com fluxo de 1l/min, controlados por rotâmetros ao longo das tubulações, na parte superior encontram-se as lâmpadas (30W, comprimento de 90 cm, radiação UV-A λ de 315-400nm) conectadas a um reator dimerizável e este, a uma fonte de alimentação variável (0 a 10V). A aquisição dos dados é por parte de um analisador de NO_x acoplado à tubulação após a célula do fotoreator e conectado a um microcomputador (MELO, 2011). As medidas da degradação de NO_x foram obtidas por um analisador de NO_x, (Madur, GA-12) com resolução de 1 ppm, que faz a aquisição de dados a cada 2 segundos, que armazenados em um banco de dados em um microcomputador.

Após cura em câmara úmida durante 5 dias e armazenamento em sala climatizada até ao 28º dia, as amostras foram ensaiadas no aparato de fotocatalise sob as seguintes condições:

- Fluxo: 1 l/min
- UV-A (λ 315-400 nm): $60 \pm 5 \text{ W/m}^2$;
- Umidade relativa: $35 \pm 5 \%$;
- Concentração inicial de NO_x: 20 ppm, (MELO, 2011);
- Tempo de ensaio: 30 min com radiação UV-A, (MELO, 2011).

No primeiro estágio, durante os primeiros 5 min, é disposto um fluxo de gás dentro do aparato sem radiação. No segundo estágio, durante os próximos 30 min, é fornecida radiação UV-A. No terceiro estágio, é suspensa a radiação UV-A até que se retome a concentração inicial do fluxo de gases (MELO, 2011).

Posteriormente, foram simuladas as principais variáveis (umidade relativa e radiação UV-A) e avaliada a sua influência no ensaio e degradação de NO_x. (HÜSKEN *et al*, 2009; MELO, 2011). Para a verificação da intensidade de radiação, foi utilizado um luxímetro digital, exposto à radiação dentro do aparato. Para a detecção de umidade relativa, foi utilizado um termo-higrômetro digital com sonda anexa ao aparelho, sendo verificada a umidade relativa online no ensaio de degradação de NO_x.

Para a confecção das amostras de argamassas preparadas foi utilizada areia natural que segundo a NBR 7211 (2009) é classificada como média (zona 3) e traço de 1: 2: 6: 1,892 (cimento: cal: areia: água). Como substrato foram utilizados blocos de concreto, com resistência a compressão de 6 MPa e 800cm² de área (20cm × 40cm). Tais blocos foram divididos ao meio no sentido longitudinal para criar duas superfícies de aplicação. Foi utilizado um gabarito de madeira revestido internamente com lâmina vinílica, conforme

Figura 3, para facilitar a aplicação e garantir a espessura constante de 2 cm de argamassa conforme Figura 4.



Figura 3 – Gabarito



Figura 4 - Amostra com argamassa aplicada

Todas as amostras foram produzidas seguindo a NBR 7215 (1996) de confecção de argamassas. O roteiro utilizado é apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Confecção das argamassas: 1 - Argamassadeira; 2 - mistura dos materiais; 3 - argamassa sendo moldada; 4 - amostra finalizada.

RESULTADOS

A análise química dos pós utilizados foi determinada por fluorescência de raios-X, cujos resultados são apresentados na Tabela 1, expressos em óxidos.

Tabela 1 – Análise de FRX (% em massa)

Substâncias	Degussa P25	Substâncias	Degussa P25
Al ₂ O ₃ CaO Fe ₂ O ₃ K ₂ O MnO P ₂ O ₅ SiO ₂	<0,1	CO ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ PbO SrO ZnO ZrO ₂ +HfO ₂	< 0,1
BaO MgO Na ₂ O	0,1		
Perda Fogo	1,9	TiO₂	97,8

Verifica-se pela Tabela 1, que a titânia selecionada contém cerca de 98% de pureza e como óxidos secundários Na₂O, MgO, e BaO.

Na Figura 6 observam-se difratogramas nos quais é possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras gerados nos ensaios de DRX.

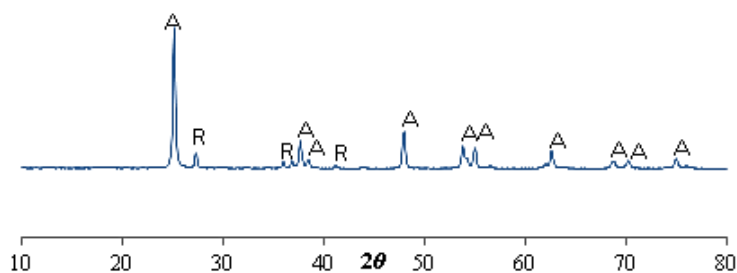


Figura 6 – Difratograma amostra de titânia

É possível identificar pela Figura 6, que a amostra selecionada é de fase anatase/rutilo.

A Figura 7 apresenta as imagens por Microscopia Eletrônica das amostras de TiO₂.

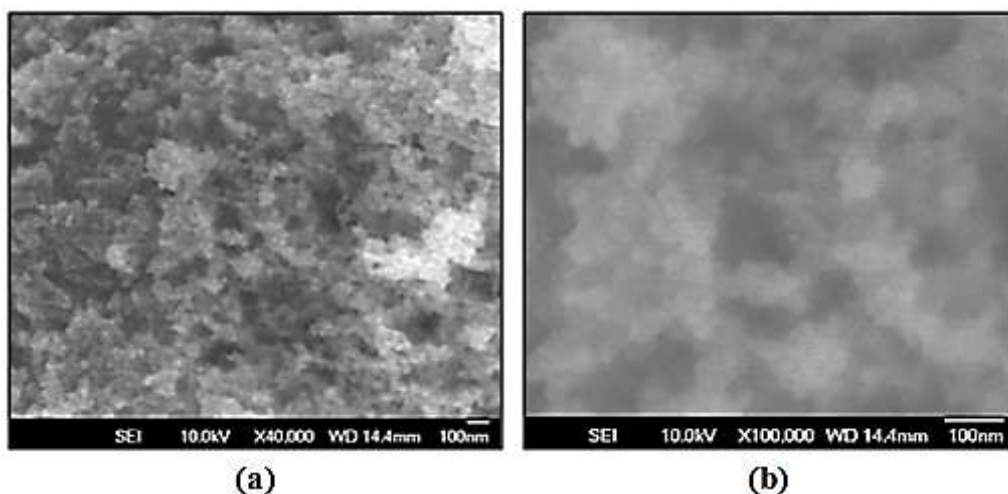


Figura 7 – Imagem de MEV amostra Degussa P25: (a)- aumento de 40.000X; (b) – Aumento de 100.000X.

Nota-se pelas micrografias que são pós submicrométricos com alta tendência à aglomeração. É possível perceber que as partículas tendem a um formato esférico, porém, por sua aglomeração, não apresentam forma bem definida, também é possível perceber nas micrografias que as amostras contêm partículas com menos de 100nm.

Na Figura 8 é apresentado o gráfico de degradação de NO_x com CP's com adição de titânia P25.

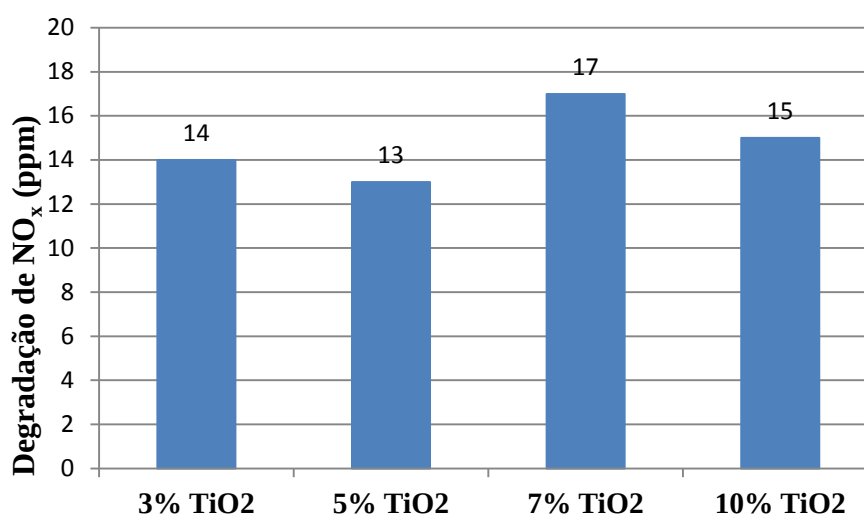


Figura 8 – Degradação de NO_x de amostras de argamassa

A utilização de titânia Degussa P25 apresentou desempenho fotocatalítico muito semelhante nas adições de 3, 5, 7 e 10%, corroborando com dados da literatura (POON e CHEUNG, 2007), que reportam que não foi detectada uma relação direta entre a quantidade adicionada de dióxido de titânio à matriz cimentícia e a eficiência na degradação de poluentes de NO_x . A amostra contendo 7% de titânia P25 mostrou-se mais eficiente em relação à amostra de referência Italcementi, degradando 17 ppm de NO_x , ou 85% de degradação do poluente NO_x .

Na Tabela 2 podem-se observar os valores de degradação de NO_x obtidos no ensaio de fotocatalise com amostras de argamassas com adição de dióxido de titânio P25.

Tabela 2 - Valores de degradação de NO_x de amostras de argamassa e P25

Tipo de TiO_2	TiO_2 adicionado (%)	Degradação de NO_x (ppm)	Degradação de NO_x (mg/h/m ²)
P25	3	14	20,58
	5	13	19,11
	7	17	24,99
	10	15	22,05
Italcementi	2,6	16	23,52

A melhor relação custo/benefício para a confecção de argamassas fotocatalíticas foi com a amostra com 3%, que degradou 17,64% a menos que a amostra com 7% de titânia, porém com 3% de titânia na formulação.

As amostras foram testadas com tempos de cura de 28, 60 e 120 dias, para investigar a influência do tempo de cura na remoção de NO_x . O resultado do ensaio de degradação de NO_x pode ser observado na Figura 9.

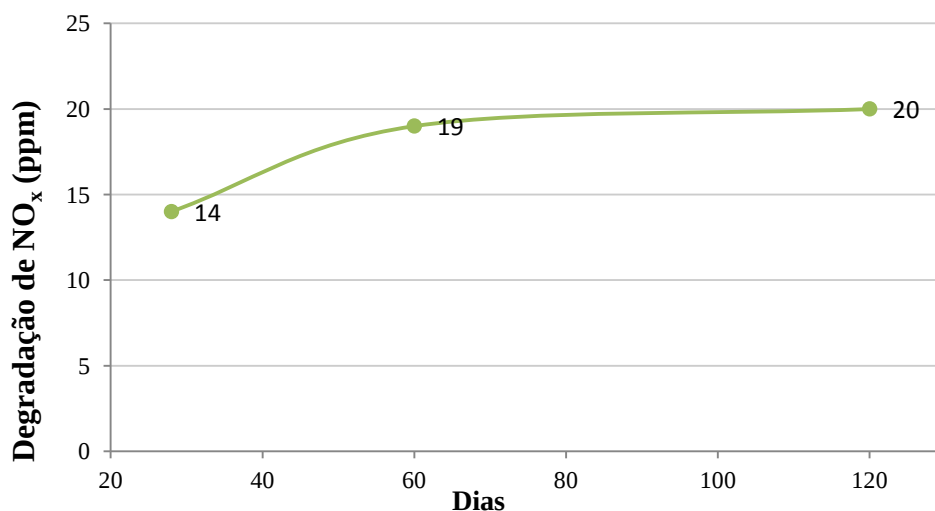


Figura 9 - Influência do tempo de cura na degradação de NO_x

Os resultados mostraram que com o aumento no tempo de cura as capacidades fotocatalíticas aumentaram. Isso se deve ao aumento de área superficial suscetível a reações devido ao aumento da porosidade resultante da evaporação da água de amassamento associada à espessura da argamassa, criando assim maior área superficial com potencial para degradação de NO_x . Já Poon & Cheung (2006), relatam que o tempo de cura de amostras de argamassas fotocatalíticas diminuiu em torno de 8% com maiores tempos e cura.

A influência da umidade relativa do sistema sobre degradação de NO_x em amostras de argamassas também foi avaliada. Foram ensaiadas amostras das argamassas em condições ambientais, simulando variações típicas de umidade relativa do ar, na Figura 10 podemos observar os resultados obtidos com o ensaio de degradação de NO_x .

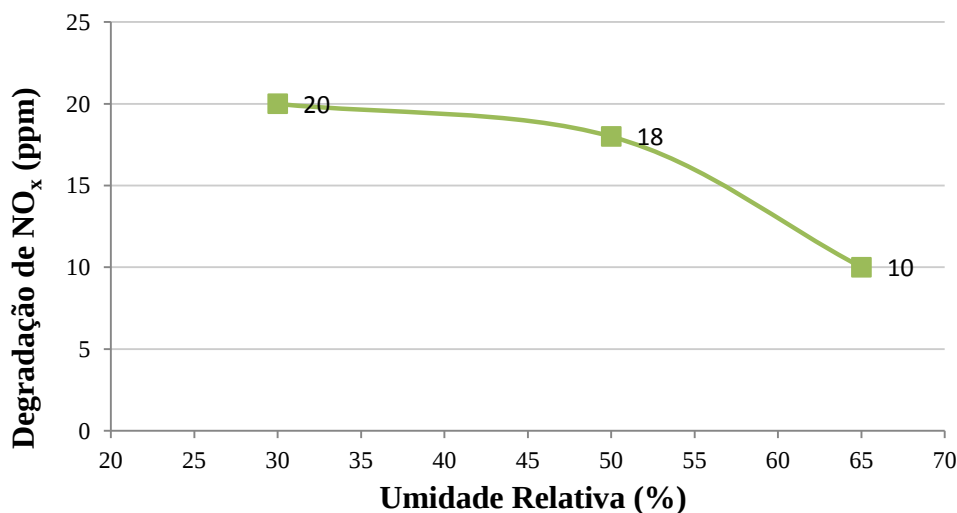


Figura 10 - Influência da umidade na degradação de NO_x

O aumento da umidade relativa no sistema, revela que há competição de moléculas de NO_x e moléculas de água para as lacunas geradas no dióxido de titânio da superfície da amostra (BEELDENS, 2007; HÜSKEN et al, 2009; MELO, 2011). Dessa forma, a atividade fotocatalítica é diminuída para valores crescentes de umidade relativa.

A variação de intensidade de radiação sobre a superfície fotocatalítica foi avaliada em relação a sua influência na degradação de NO_x. Para isso, foram realizados ensaios com diferentes condições que podem ser observados na Figura 11.

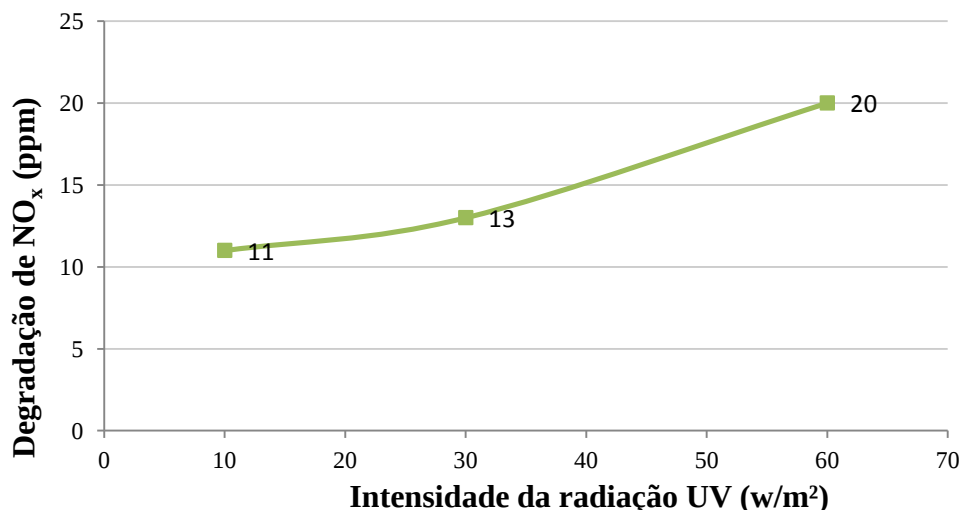


Figura 11 - Influência da Intensidade de radiação UV-A na degradação de NO_x

Percebe-se que com o aumento da intensidade na radiação emitida, aumenta-se a efetividade da degradação das partículas de NO_x, o que foi observado também por Husken et al (2007) e Melo (2011).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras de argamassas fotocatalíticas se mostraram uma alternativa promissora para a degradação de moléculas de nitrogênio. Verificou-se que não houve uma relação direta entre o teor de TiO_2 incorporado à argamassa e a eficiência de degradação. O tempo de cura das amostras de argamassas se mostrou uma variável importante na fotocatalise. Para amostras com maior idade, a degradação de NO_x foi maior.

Os resultados obtidos com as argamassas fotocatalíticas produzidas mostraram que é possível obter eficiência na degradação dos NO_x de até 100%, dependendo do tipo e quantidade de dióxido de titânio incorporado, da textura superficial da peça e das condições de ensaio (em particular, intensidade de radiação UV-A e vazão de NO_x).

REFERENCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados para concreto – Especificação. ABNT NBR 7211/2009.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão ABNT NBR 7215:1996

BEELDENS, A. Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of The Research at The BRRC. Transport Research Arena Europe, Ljubljana. Belgium, 2008

BITTNAR, Z; BARTOS, P. J. M; ZEMAN, J. Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3. Springer, 2009.

CORDEIRO, A.C.S; LEITE, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* E *Pseudomonas* sp. Quim. Nova, 27, 689 – 694, (2004)

DEMIRBAS, A. Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands. Springer. 2009.

FREEDMAN, B. The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses. Environmental Ecology. Academic Press Inc. San Diego. USA, 1995.

FUJISHIMA, A; KOBAYAKAWA, K; HONDA, K. Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell, J. Electrochemical Society 122 (1975) 1487–89.

FUJISHIMA, A; RAO, T.N; TRYK, D.A. Titanium dioxide photo catalysis, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem., Rev. 1, 1–21, (2000).

HÜSKEN, G; et al. Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification. Building and Environment, 1-12. The Netherlands, 2009.

LEITE, A. B. et al. Processo de Absorção de Gases na Minimização da Poluição Atmosférica. Departamento de Engenharia Química da Universidade Regional de Blumenau - FURB. 2008.

MELO, J. V. S. Desenvolvimento de Pavimentos Fotocatalíticos para Purificação do Ar em Grandes Metrópoles. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia civil – PPGEC, universidade federal de santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

MELO, J. V. S; G, TRICHÊS. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). Building and Environment, Issue 49 (117-123), 2012.

POON, C; CHEUNG, E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blicks prepared with recycled materials. Construction and Building Materials, 21: 1746-1753, 2007.

SÃO MARCOS, P. MARTO, J; TRINDADE, T; LABRINCHA, J. A. Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 197 (2008) 125-31.

SCRIVENER, K. L. Nanotechnology and cementations materials. In Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3. Springer Berlin Heidelberg. 2009.

SILVA FILHO, Ruy B. S. Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2006.

SOBOLEV, K; FERRADA-GUTIÉRREZ, M. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. American Ceramic Society Bulletin 84 (2005) 16-9.

STELLMAN, J. M. Encyclopedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations. 4 ed. International Labour Organization, 1998.

WINKLER, J. Titanium dioxide. Vincentz Network GmbH & Co KG. 2003.

ZHU, W; BARTOS, P. J. M; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report. Materials and Structures/Matériaux et Constructions 37 (2004) 649-58.