

**Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e  
Infraestrutura**

**Jéssica Deise Bersch**

**Atividade fotocatalítica e autolimpeza de argamassas pigmentadas  
contendo dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

Porto Alegre  
2021

**JÉSSICA DEISE BERSCH**

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E AUTOLIMPEZA DE  
ARGAMASSAS PIGMENTADAS CONTENDO DIÓXIDO DE  
TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia

**Profa. Angela Borges Masuero**  
Dra. pela Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Brasil  
Orientadora

**Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin**  
Dra. Pela Universidade de São Paulo, Brasil  
Orientadora

Porto Alegre  
2021

**JÉSSICA DEISE BERSCH**

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E AUTOLIMPEZA DE  
ARGAMASSAS PIGMENTADAS CONTENDO DIÓXIDO DE  
TITÂNIO (TiO<sub>2</sub>)**

Esta dissertação de mestrado foi julgada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, área de pesquisa Desempenho e Patologia das Construções, e aprovada em sua forma final pelo Professor Orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 2021.

**Profa. Angela Borges Masuero**  
Dra. pela Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Brasil  
Orientadora

**Profa. Denise Carpena Coitinho Dal Molin**  
Dra. Pela Universidade de São Paulo, Brasil  
Orientadora

**Profa. Ângela de Moura F. Danilevicz**  
Coordenadora do PPGCI/UFRGS

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Daniel Tregnago Pagnussat**  
Doutor pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

**Profa. Francieli Tiecher Bonsembiante**  
Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

**Profa. Fernanda Lamego Guerra**  
Doutora pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

VERSÃO PARCIAL

Dedico este trabalho à minha mãe, Mariléa, por me ensinar a sonhar e andar sempre comigo.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Mariléa, agradeço de todo o coração. Obrigada por me ensinar a seguir meus objetivos, por ser minha inspiração. Obrigada pelo amor, pela dedicação, pela coragem e por me apoiar sempre. Ao meu pai Luciano, por me fazer acreditar e, apesar da saudade, me incentivar a olhar para as estrelas. Espero que este trabalho te faça feliz. Ao meu irmão João Pedro, por ser a luz dos olhos e sempre me encher de abraços e diversão. Agradeço ao Luís Eduardo pelo amor, atenção, apoio e paciência. Obrigada por ter caminhado junto comigo. Agradeço também ao Ricardo.

Agradeço às minhas orientadoras, professoras Angela e Denise, pelo exemplo e pelo aprendizado. Obrigada pela dedicação, pelas ideias e pela atenção. Admiro muito vocês. Agradeço também aos demais professores do NORIE, que contribuíram nessa etapa tão importante que foi o mestrado.

Obrigada aos laboratoristas, Ari e Airton, e também ao Diego, por me auxiliarem na realização de diversas etapas deste trabalho. Agradeço também à Lúcia, pelo carinho e atenção. Obrigada aos bolsistas que me acompanharam na pesquisa, especialmente à Thaís, Carolinne, Giovanna, Nathália, Amadeu e Tassiandra.

Meu muito obrigada à professora Marla Lansarin pela confiança e pela disponibilização do meu acesso ao Laboratório de Reatores (LARET). Essa etapa foi essencial para o desenvolvimento do trabalho, agradeço de coração pela atenção e pelo aprendizado. Agradeço também à Janice por todo apoio e ensinamentos e ao Kevin. Adorei conhecer vocês.

Agradeço aos membros da banca, professores Daniel Pagnussat, Francieli Bonsembiante e Fernanda Guerra, por se disponibilizarem a contribuir no desenvolvimento desta pesquisa. Muito obrigada!

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro para a realização do trabalho. Muito obrigada também às empresas que doaram o cimento branco, a argamassa de base, os pigmentos e o aditivo, tornando possível a produção das amostras.

Agradeço aos meus amigos. Obrigada aos colegas do NORIE pelas conversas, auxílio, trocas e bons momentos. Especialmente, muito obrigada às minhas amigas Aline, Thainá e Thaís: que bom que nos encontramos e juntas vencemos vários desafios. Vocês são muito especiais para mim e nossa amizade tornou tudo possível. Também agradeço imensamente à Roberta, que sempre esteve disponível para me auxiliar e discutir a melhor forma de conduzir a pesquisa; obrigada pela amizade e pelo apoio. Às minhas amigas da vida, especialmente à Júlia e à Marine, por estarem sempre presentes e compartilharem esses anos comigo, e às minhas queridas primas, por sempre tornarem tudo mais leve e feliz.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma nesta pesquisa, meu muito obrigada. Viva a ciência!

VERSÃO PARCIAL

“On ne voit bien qu’avec le cœur. L’essentiel est invisible  
pour les yeux.”  
*(Antoine de Saint-Exupéry)*

## RESUMO

BERSCH, J. D. **Atividade fotocatalítica e autolimpeza de argamassas pigmentadas contendo dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em revestimentos de fachada pode proporcionar a degradação de poluentes, a remoção de sujidades e uma maior eficiência energética às edificações. Revestimentos coloridos com TiO<sub>2</sub> poderiam aliar as vantagens do fotocatalisador aos requisitos arquitetônicos e à dinamicidade atribuída pelas cores aos meios urbanos. Visto que a compreensão dos efeitos da utilização de pigmentos inorgânicos simultaneamente ao TiO<sub>2</sub> em revestimentos é limitada, este trabalho avaliou o comportamento em termos de atividade fotocatalítica e autolimpeza de argamassas contendo 0%, 5% e 10% de TiO<sub>2</sub>, sem pigmento e associadas a 4% de pigmentos à base de óxido de ferro amarelo e marrom e 6% de pigmento preto, em relação à massa de cimento. Foram utilizados traço 1:4 (cimento branco:agregado miúdo seco, em volume), relação água/cimento de 1,3 e ajuste de trabalhabilidade com aditivo superplastificante. Houve reduções na fluidez das argamassas devido à adição do TiO<sub>2</sub> e do pigmento amarelo, especialmente. A caracterização no estado endurecido evidenciou a elevada coesão das argamassas devido à presença de materiais finos que, aliados ao efeito do aditivo superplastificante, possivelmente aprisionaram vazios e, assim, resultaram, diferentemente do esperado, em menores valores de densidade aparente e, em alguns casos, de resistência mecânica, para teores crescentes de TiO<sub>2</sub>. A absorção de água por capilaridade foi reduzida com os teores de adição do TiO<sub>2</sub>. Amostras sem contaminação expostas em ambiente natural apresentaram aumento no valor de luminosidade (L\*) ao longo do tempo, possivelmente relacionado a variações de umidade; amostras amarelas também apresentaram variações importantes na coordenada colorimétrica b\*. Amostras contaminadas com fuligem expostas em ambiente natural foram melhor avaliadas por análise de imagem, indicando, de forma geral, incrementos na taxa de autolimpeza com aumentos no teor de TiO<sub>2</sub>. Amostras com TiO<sub>2</sub> contaminadas com rodamina B evidenciaram o efeito autolimpante, mas a cor inicial das argamassas pigmentadas pode ter dificultado a obtenção de valores assertivos de variação na coordenada colorimétrica a\*. Conforme análise qualitativa de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a distribuição dos pigmentos e do TiO<sub>2</sub> na superfície das amostras foi considerada satisfatória. Não foi possível identificar diferenças quantitativas na porosidade superficial das amostras com diferentes teores de adição de TiO<sub>2</sub>, mas uma análise qualitativa para amostras adensadas com vibração apontou para a existência de vazios de maiores dimensões nas configurações com TiO<sub>2</sub>. A avaliação da fotocatalise com tinta indicadora com resazurina mostrou que a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> não foi, em alguns casos, prejudicada pela presença dos pigmentos. Não houve diferença estatisticamente significativa entre a permeabilidade ao vapor de água das argamassas com 0% e 5% de TiO<sub>2</sub>; as amostras com 10% de TiO<sub>2</sub> apresentaram resultados para fator de resistência à difusão de vapor até 6,5% superiores. Especialmente o teor de 5% de TiO<sub>2</sub> prejudicou a resistência potencial de aderência à tração superficial das argamassas coloridas.

**Palavras-chave:** Argamassa. Fachada. Fotocatálise. Autolimpeza. Dióxido de titânio. Pigmento. Óxido de ferro.

## ABSTRACT

BERSCH, J. D. **Photocatalytic and self-cleaning activity of pigmented mortars containing titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)**. 2021. Dissertation (Master of Science in Civil Engineering) - Postgraduate Program in Civil Engineering: Construction and Infrastructure, Engineering School, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

The use of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) in facade renderings can provide pollutants degradation, soiling removal, and better energy efficiency for the edifications. Colored coatings with TiO<sub>2</sub> might allow the combination of the photocatalyst advantages to architectural requirements and the dynamic aspect assigned by the colors to the urban environment. Since the comprehension about the effects from the utilization of inorganic pigments simultaneously to the TiO<sub>2</sub> in coatings is limited, this work evaluated the behavior in terms of photocatalytic and self-cleaning activity of mortars containing 0%, 5%, and 10% of TiO<sub>2</sub>, without pigment and associated with 4% of yellow and brown iron oxide pigments and 6% black pigment, in relation to the cement weight. A proportion of 1:4 (white cement:dry sand, in volume) was used, with a water/cement ratio of 1,3, and consistency adjusted with a superplasticizer. There were reductions in the fluidity of the mortars due to the TiO<sub>2</sub> addition and due to the yellow pigment, especially. The hardened state characterization highlighted the elevated cohesion of the mortars due to the presence of fine materials, which, along with the superplasticizer effect, possibly generated air-entrainment and, thus, lower values of density and, in some cases, of mechanical resistance, differently than expected for increasing contents of TiO<sub>2</sub>. Capillary water absorption presented a reduction with the contents of TiO<sub>2</sub> added. Samples without staining exposed in the natural environment presented an increase in the brightness (L\*) value through time, possibly related to moisture variations; yellow samples also presented important variations in the color coordinate b\*. Samples contaminated by soot exposed in the natural environment were better evaluated with image analysis, suggesting, on the whole, increments in the self-cleaning rate with increases in the TiO<sub>2</sub> content. Samples with TiO<sub>2</sub> contaminated with rhodamine B highlighted the self-cleaning effect, however, the initial color of the pigmented mortars might have diffculted the obtention of assertive values for the variations on the color coordinate a\*. According to qualitative analysis with images obtained with scanning electron microscopy (SEM) associated with energy dispersive spectroscopy (EDS), the superficial distribution of the pigments and the TiO<sub>2</sub> on the samples was considered satisfactory. It was not possible to identify quantitative differences in the superficial porosity of the samples with different TiO<sub>2</sub> addition contents, but a qualitative analysis for samples cast with vibration suggested the existence of voids with larger dimensions on the compositions with TiO<sub>2</sub>. The evaluation of the photocatalysis with a resazurin indicator ink showed that, in some cases, the photocatalytic activity of the TiO<sub>2</sub> did not present losses due to the pigments. Also, there was not a statistically significant difference for the water vapor permeability of mortars with 0% and 5% TiO<sub>2</sub>; the samples with 10% TiO<sub>2</sub> presented results up to 6,5% higher for the vapor diffusion resistance factor. Especially the 5% TiO<sub>2</sub> content hindered the potential superficial adherence resistance of the colored mortars.

**Keywords:** Mortar. Facade. Photocatalysis. Self-cleaning. Titanium dioxide. Pigment. Iron oxide.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas cristalinas de (a) anatase; (b) rutilo; (c) bruquita .....	35
Figura 2 – Edifício Guaspari em 2018, 1 ano após a finalização da reforma que contemplou aplicação de argamassa de revestimento de cor branca com adição de TiO <sub>2</sub> às fachadas .....	38
Figura 3 – Processo de fotocatalise heterogênea com um material semiconductor. Legenda: BC = banda de condução; BV = banda de valência.....	39
Figura 4 – Processo de geração da super-hidrofilicidade a partir da fotoativação do TiO <sub>2</sub> .....	41
Figura 5 – Efeitos de fotocatalise e super-hidrofilicidade proporcionados pelo TiO <sub>2</sub> a revestimentos .....	42
Figura 6 – Resultados da busca pelo termo "mortar AND (titanium AND dioxide OR tio2) AND photocatal*" na base de dados <i>Scopus</i> .....	43
Figura 7 – (a,b) Formação de uma rede por meio de agrupamentos e conectores de TiO <sub>2</sub> ; (c, d) Rede fragmentada, impossibilitando sua ativação.....	46
Figura 8 – Esquema para explicar a interação entre o pigmento à base de óxido de ferro vermelho e o TiO <sub>2</sub> .....	53
Figura 9 – Representação da reflexão de radiação infravermelha (a) pelo Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> isoladamente e (b) pelo compósito Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @TiO <sub>2</sub> , formado por meio de arranjo <i>core-shell</i> .....	55
Figura 10 – Soma da radiação solar anual [kWh/m <sup>2</sup> a] e da chuva dirigida [mm/a] na cidade de Porto Alegre.....	66
Figura 11 – Fluxograma contendo ensaios no estado fresco, estado endurecido e ensaios principais da pesquisa .....	67
Figura 12 – Matriz experimental da pesquisa. Legenda: * = ensaios realizados somente em amostras sem contaminação .....	67
Figura 13 – Difração de raios-X (DRX) do cimento Portland branco estrutural CPB-40 .....	72
Figura 14 – Análise termogravimétrica (TGA) do cimento Portland branco estrutural CPB-40 .....	73
Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) – elétrons secundários do cimento Portland branco estrutural CPB-40, tensão de trabalho de 10kV: (a) Magnificação de 1000x; (b) Magnificação de 5000x; (c) Magnificação de 10000x .....	74
Figura 16 – Difração de raios-X (DRX) do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) P25 .....	77
Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) – elétrons secundários do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) P25, tensão de trabalho de 10kV: (a) Magnificação de 1000x; (b) Magnificação de 5000x; (c) Magnificação de 10000x .....	78
Figura 18 – Difração de raios-X (DRX) para os pigmentos à base de óxido de ferro (a) amarelo; (b) marrom; (c) preto .....	81
Figura 19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) – elétrons secundários dos pigmentos à base de óxido de ferro, tensão de trabalho de 10kV: (a) Amarelo, magnificação de 1000x, (b) Amarelo, magnificação de 5000x; (c) Amarelo, magnificação de 10000x; (d) Marrom, magnificação de 1000x; (e) Marrom, magnificação de 5000x; (f)	

Marrom, magnificação de 10000x; (g) Preto, magnificação de 1000x; (h) Preto, magnificação de 5000x; (i) Preto, magnificação de 10000x.....	83
Figura 20 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas por H. Lee, J. Lee, e Yu (2005), com magnificação de 7500x, para os pigmentos: (a) Amarelo, fornecedor A; (a) Amarelo, fornecedor Z; (c) Preto, fornecedor A; (d) Preto, fornecedor Z.....	85
Figura 21 – (a) Placa de concreto preparada para o chapisco; (b) Lançamento do chapisco após umedecimento da base; (c) Aspecto final do chapisco lançado .....	90
Figura 22 – Preparação da argamassa de base nas placas para resistência potencial de aderência à tração superficial, antes do acabamento final.....	91
Figura 23 – (a) Dispersão do TiO <sub>2</sub> na água de amassamento e aditivo superplastificante; (b) Verificação da dispersão frente à luz UV (os pontos observados próximos ao canto superior esquerdo da imagem são bolhas de ar) .....	93
Figura 24 – Aplicação da argamassa de acabamento sobre a argamassa de base: (a) Homogeneização dos materiais secos; (b) Adição de água contendo ou não o TiO <sub>2</sub> já disperso em solução e continuidade da mistura; (c) Umedecimento da argamassa de base; (d) Aplicação da argamassa de acabamento; (e) Execução do acabamento superficial; (f) Amostras após desmoldagem .....	95
Figura 25 – Etapas para contaminação das amostras com Rodamina B (RhB): (a) Amostras voltadas para baixo em bandejas; (b) Agitação manual da solução de RhB; (c) Imersão durante 15 horas; (d) Amostras protegidas da luz e do sol ao longo da imersão; (e) Amostras após a imersão e antes da secagem durante 24 horas em ambiente protegido de luz.....	98
Figura 26 – Observação em lupa estereoscópica dos tipos de fuligem utilizados na contaminação das amostras, sendo obtidas de diferentes veículos: (a) e (b).....	99
Figura 27 – Procedimento de contaminação das amostras com fuligem: (a) Coleta do contaminante em veículos automotores movidos a diesel; (b) Aplicação sobre a argamassa e espalhamento com pincel; (c) No dia seguinte ao espalhamento, aspersão de água com aerógrafo e nova homogeneização com pincel; (d) Secagem em ambiente protegido de luz	100
Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) da fuligem.....	101
Figura 29 – Amostras expostas ao ambiente natural em estruturas metálicas. Orientação 330° NO, inclinação 45°. Legenda: RhB = Rodamina B.....	102
Figura 30 – Sólido de cor no espaço.....	103
Figura 31 – Gabarito de papel utilizado para realização das leituras com espectrofotômetro nas amostras expostas em ambiente natural .....	104
Figura 32 – Passo a passo da edição de imagens para obtenção da taxa de autolimpeza: (a) Imagem original cortada e com número de pixels pré-estabelecido; (b) Imagem transformada em 8-bit; (c) Imagem transformada em preto, representando a fuligem, e branco, representando a argamassa .....	105
Figura 33 – Etapas da determinação da porosidade superficial: (a) Imagens obtidas em lupa estereoscópica com número de pixels pré-estabelecido; (b) Imagens transformadas em escala de cinza (8-bit); (c) Destaque dos poros visualizados nas imagens em preto por meio da ferramenta <i>Threshold</i> .....	107
Figura 34 – Processos de transferência de carga em uma tinta indicadora de fotoatividade (TIF). Legenda: C <sub>ox</sub> = corante indicador do fenômeno redox; C <sub>red</sub> = corante indicador após	

sofrer redução; DES = doador de elétron de sacrifício; $h\nu \geq E_{bg}$ = absorção de luz superior à energia de <i>bandgap</i> .....	108
Figura 35 – Preparação das amostras para aplicação da tinta indicadora de fotoatividade: superfície lixada e forma preparada com fita plástica .....	110
Figura 36 – Amostras (a) antes e (b) após a aplicação de 6 ml de tinta indicadora de fotoatividade (TIF) .....	110
Figura 37 – Amostras de argamassa com 0% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento: (a) Preparadas para o manchamento com tinta indicadora de fotoatividade (TIF); (b) Ao fim do procedimento de manchamento, após a secagem.....	111
Figura 38 – Ensaio com tinta indicadora de fotoatividade: (a) Sistema fotocatalítico; (b) Caixa utilizada para obtenção das fotografias .....	112
Figura 39 – Curva de valor relativo de vermelho (R <sub>t</sub> ) ao longo do tempo de irradiação .....	114
Figura 40 – Preparação das amostras para ensaio de permeabilidade ao vapor: (a) Amostras com as laterais seladas e protegidas; (b) Suporte com dessecante cloreto de cálcio (CaCl <sub>2</sub> ); (c) Amostra fixa no suporte e laterais vedadas com silicone; (d) Amostras na câmara de permeabilidade ao vapor com umidade relativa de 50% ± 2%.....	115
Figura 41 – Execução do ensaio de resistência potencial de aderência à tração superficial, segundo recomendações da NBR 15258 (ABNT, 2021a).....	116
Figura 42– Formas de ruptura do corpo de prova .....	117
Figura 43 – Formas de ruptura do corpo de prova quanto a resistência potencial de aderência à tração superficial.....	117
Figura 44 – Índice de consistência das argamassas de acabamento. Interação entre teor de adição de TiO <sub>2</sub> e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	123
Figura 45 – Densidade de massa aparente das argamassas de acabamento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%. (a) Variável independente teor de adição de TiO <sub>2</sub> ; (b) Variável independente tipo de pigmento.....	131
Figura 46 – Superfície de argamassas com 4% de pigmento à base de óxido de ferro marrom com vistas à observação de vazios de ar considerando TiO <sub>2</sub> em teores de adição de: (a) 0%; (b) 10% .....	133
Figura 47 – Coeficiente de absorção de água por capilaridade das argamassas de acabamento. Variável independente teor de adição de TiO <sub>2</sub> . Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95% .....	136
Figura 48 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas de acabamento. Interação entre teor de adição de TiO <sub>2</sub> e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95% .....	140
Figura 49 – Resistência à tração na flexão das argamassas de acabamento. Interação entre teor de adição de TiO <sub>2</sub> e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	142
Figura 50 – Resistência à compressão das argamassas de acabamento. Interação entre teor de adição de TiO <sub>2</sub> e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	144

Figura 51 – Ensaio de permeabilidade à água pelo método do cachimbo executado nas placas de concreto.....	146
Figura 52 – Chuva diária e radiação solar horária máxima para cada dia ao longo do período de exposição das amostras em ambiente natural .....	148
Figura 53 – $\Delta E$ ao longo da exposição em ambiente natural para as amostras (a) sem contaminação; (b) contaminadas com fuligem; (c) contaminadas com rodamina B.....	149
Figura 54 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das argamassas de acabamento expostas em ambiente natural sem contaminação, aos 86 dias. Interação entre teor de adição de $TiO_2$ e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	153
Figura 55 – Registro fotográfico ao longo do período de exposição das amostras das diferentes configurações de argamassa sem contaminação em ambiente natural .....	155
Figura 56 – Variação média das coordenadas cromáticas ao longo do tempo de exposição em ambiente natural para as amostras sem contaminação: (a) $L^*$ ; (b) $a^*$ ; (c) $b^*$ .....	156
Figura 57 – Registro fotográfico ao longo do período de exposição das amostras das diferentes configurações de argamassa contaminadas com fuligem em ambiente natural.....	164
Figura 58 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das argamassas de acabamento expostas em ambiente natural contaminadas com fuligem, aos 86 dias. Interação entre teor de adição de $TiO_2$ e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	167
Figura 59 – Variação média das coordenadas cromáticas ao longo do tempo de exposição em ambiente natural para as amostras contaminadas com fuligem: (a) $L^*$ ; (b) $a^*$ ; (c) $b^*$ .....	168
Figura 60 – Análise de imagem para as amostras das diferentes configurações de argamassa expostas em ambiente natural e contaminadas com fuligem. As imagens são apresentadas na sequência: registro fotográfico e análise de imagem aos 0 dias, registro fotográfico e análise de imagens aos 86 dias. A análise foi realizada para 3 amostras de cada configuração .....	172
Figura 61 – Taxa de autolimpeza das argamassas de acabamento expostas em ambiente natural contaminadas com fuligem, aos 86 dias. Interação entre teor de adição de $TiO_2$ e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	174
Figura 62 – Registro fotográfico ao longo do período de exposição das amostras das diferentes configurações de argamassa contaminadas com rodamina B (RhB) em ambiente natural .....	177
Figura 63 – Variação média das coordenadas cromáticas ao longo do tempo de exposição em ambiente natural para as amostras contaminadas com rodamina B (RhB): (a) $L^*$ ; (b) $a^*$ ; (c) $b^*$ .....	178
Figura 64 – Variação percentual da coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a^*$ ) das argamassas de acabamento expostas em ambiente natural contaminadas com rodamina B (RhB), após 1 dia de exposição. Interação entre teor de adição de $TiO_2$ e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	181
Figura 65 – Variação absoluta da coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a^*$ ) das argamassas de acabamento contaminadas com rodamina B (RhB), após 1 dia de exposição em ambiente natural. Interação entre teor de adição de $TiO_2$ e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95% .....	184

Figura 66 – Mapas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para as amostras de argamassa sem TiO <sub>2</sub> : (a) Sem pigmento; (b) Com pigmento à base de óxido de ferro amarelo; (c) Com pigmento à base de óxido de ferro marrom; (d) Com pigmento à base de óxido de ferro preto. Os pontos em branco representam a localização do elemento ferro (Fe).....	188
Figura 67 – Mapas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para as amostras de argamassa com 5% de TiO <sub>2</sub> : (a) Sem pigmento; (b) Com pigmento à base de óxido de ferro amarelo; (c) Com pigmento à base de óxido de ferro marrom; (d) Com pigmento à base de óxido de ferro preto. Os pontos em branco representam a localização do elemento Ferro (Fe) ou Titânio (Ti) .....	189
Figura 68 – Mapas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para as amostras de argamassa com 10% de TiO <sub>2</sub> : (a) Sem pigmento; (b) Com pigmento à base de óxido de ferro amarelo; (c) Com pigmento à base de óxido de ferro marrom; (d) Com pigmento à base de óxido de ferro preto. Os pontos em branco representam a localização do elemento Ferro (Fe) ou Titânio (Ti) .....	190
Figura 69 – Mapas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para todos os elementos identificados na argamassa contendo 5% de TiO <sub>2</sub> e 4% de pigmento à base de óxido de ferro marrom .....	192
Figura 70 – Porosidade superficial das amostras expostas em ambiente natural. Variável independente tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	194
Figura 71 – Imagens obtidas com lupa estereoscópica para determinação da porosidade superficial das argamassas nas configurações: (a) 0% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento; (b) 10% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento; (c) 0% TiO <sub>2</sub> e 6% de pigmento preto; (d) 10% de TiO <sub>2</sub> e 6% de pigmento preto .....	197
Figura 72 – Imagens obtidas com câmera fotográfica para determinação da porosidade superficial das argamassas nas configurações: (a) 0% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento; (b) 5% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento; (c) 10% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento .....	198
Figura 73 – Amostra A5 de configuração 10% TiO <sub>2</sub> e 0% pigmento (a) antes do início e (b) após os 60 minutos de ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica .....	200
Figura 74 – Curva R <sub>t</sub> x tempo para a amostra A8 de argamassa com 10% de TiO <sub>2</sub> e 0% de pigmento .....	202
Figura 75 – t <sub>90</sub> para as amostras submetidas ao ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica. Interação entre teor de adição de TiO <sub>2</sub> e tipo de pigmento. Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	207
Figura 76 – Fator de resistência à difusão de vapor ( $\mu$ ). Variável independente teor de adição de TiO <sub>2</sub> . Os marcadores indicam as médias e as barras verticais representam os intervalos de confiança a 95%.....	213

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-mecânicas do cimento Portland branco estrutural CPB-40 ....	70
Tabela 2 – Fluorescência de raios-X (FRX) do cimento branco. Resultados expressos em massa. L.D.: Limite de detecção (0,01%) .....	71
Tabela 3 – Propriedades do agregado miúdo utilizado nas argamassas de acabamento .....	75
Tabela 4 – Caracterização físico-química do TiO <sub>2</sub> P25 .....	76
Tabela 5 – Fluorescência de raios-X (FRX) do dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) P25. Resultados expressos em massa. L.D.: Limite de detecção (0,01%) .....	77
Tabela 6 – Propriedades de caracterização dos pigmentos à base de óxido de ferro amarelo, marrom e preto.....	79
Tabela 7 – Fluorescência de raios-X (FRX) dos pigmentos à base de óxido de ferro amarelo, marrom e preto. Resultados em massa. L.D.: Limite de detecção (0,01%) .....	80
Tabela 8 – Propriedades do agregado miúdo utilizado no chapisco.....	87
Tabela 9 – Propriedades do agregado graúdo utilizado nas placas de concreto.....	88
Tabela 10 – Teor de aditivo superplastificante adicionado às diferentes argamassas de acabamento .....	92
Tabela 11 – Caracterização no estado fresco das argamassas de base .....	120
Tabela 12 – Índice de consistência das argamassas de acabamento.....	121
Tabela 13 – Análise de Variância (ANOVA) para o índice de consistência das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	121
Tabela 14 – Teste de Tukey para o índice de consistência considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	122
Tabela 15 – Densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas de acabamento ..	125
Tabela 16 – Análise de Variância (ANOVA) para a densidade de massa das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	125
Tabela 17 – Análise de Variância (ANOVA) para o teor de ar incorporado das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	126
Tabela 18 – Teste de Tukey para a densidade de massa das argamassas de acabamento considerando a variável independente teor de TiO <sub>2</sub> isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo .....	126
Tabela 19 – Teste de Tukey para o teor de ar incorporado das argamassas de acabamento considerando a variável independente teor de TiO <sub>2</sub> isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo .....	126
Tabela 20 – Caracterização no estado endurecido das argamassas de base .....	128
Tabela 21 – Densidade de massa aparente das argamassas de acabamento .....	130
Tabela 22 – Análise de Variância (ANOVA) para a densidade de massa aparente NBR 13280 (ABNT, 2005c) das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	130

Tabela 23 – Teste de Tukey para a densidade de massa aparente NBR 13280 (ABNT, 2005c) das argamassas de acabamento considerando a variável independente teor de TiO <sub>2</sub> isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	131
Tabela 24 – Teste de Tukey para a densidade de massa aparente NBR 13280 (ABNT, 2005c) das argamassas de acabamento considerando a variável independente tipo de pigmento isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	131
Tabela 25 – Absorção de água por capilaridade das argamassas de acabamento .....	133
Tabela 26 – Análise de Variância (ANOVA) para o coeficiente de capilaridade das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	135
Tabela 27 – Teste de Tukey para o coeficiente de absorção por capilaridade das argamassas de acabamento considerando a variável independente teor de TiO <sub>2</sub> isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	135
Tabela 28 – Teste de Duncan para o coeficiente de absorção por capilaridade das argamassas de acabamento considerando a variável independente tipo de pigmento isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo .....	136
Tabela 29 – Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas de acabamento.....	138
Tabela 30 – Análise de Variância (ANOVA) para o módulo de elasticidade dinâmico das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	138
Tabela 31 – Teste de Tukey para o módulo de elasticidade dinâmico considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo.....	139
Tabela 32 – Resistência à tração na flexão e à compressão das argamassas de acabamento. ....	141
Tabela 33 – Análise de Variância (ANOVA) para a resistência à tração na flexão das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	141
Tabela 34 – Análise de Variância (ANOVA) para a resistência à compressão das argamassas de acabamento, considerando intervalo de confiança de 95% .....	142
Tabela 35 – Teste de Tukey para a resistência à tração na flexão considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo.....	143
Tabela 36 – Teste de Tukey para a resistência à compressão considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	144
Tabela 37 - Análise de Variância (ANOVA) para a variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural, sem contaminação, considerando intervalo de confiança de 95%.....	151
Tabela 38 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas sem contaminação ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre durante 86 dias .....	152
Tabela 39 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural, sem contaminação, aos 86 dias, considerando intervalo de confiança de 95%.....	153
Tabela 40 – Teste de Tukey para os valores de variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural sem contaminação aos 86 dias considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	154
Tabela 41 – Variações médias nas coordenadas colorimétricas para as amostras expostas em ambiente natural sem contaminação após 86 dias .....	158

Tabela 42 – $\Delta E$ , $\Delta L^*$ , $\Delta a^*$ e $\Delta b^*$ para as amostras expostas em ambiente natural sem contaminação: diferença entre as leituras no 8º dia de exposição em relação à leitura prévia à exposição (8-0), diferença entre as leituras no 9º dia de exposição e a leitura prévia (9-0), e variação entre o 9º e o 8º dias de exposição (9-8) .....	161
Tabela 43 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural, contaminadas com fuligem, considerando intervalo de confiança de 95%.....	163
Tabela 44 – Variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas com contaminação por fuligem ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre durante 86 dias .....	165
Tabela 45 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural, contaminadas com fuligem, aos 86 dias, considerando intervalo de confiança de 95%.....	165
Tabela 46 – Teste de Tukey para os valores de variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural contaminadas com fuligem aos 86 dias considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	166
Tabela 47 – Valores médios de $\Delta L^*$ entre a última leitura (86 dias) e o início da exposição para as amostras expostas em ambiente natural sem contaminação e contaminadas com fuligem.....	170
Tabela 48 – Taxa de autolimpeza das amostras contaminadas com fuligem expostas em ambiente natural após 86 dias.....	173
Tabela 49 – Análise de Variância (ANOVA) para a taxa de autolimpeza das amostras contaminadas com fuligem expostas em ambiente natural, após 86 dias, considerando intervalo de confiança de 95%.....	173
Tabela 50 – Teste de Tukey para os valores de taxa de autolimpeza das amostras expostas em ambiente natural contaminadas com fuligem após 86 dias considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	175
Tabela 51 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação de cor ( $\Delta E$ ) das amostras expostas em ambiente natural, contaminadas com rodamina B (RhB), considerando intervalo de confiança de 95%.....	176
Tabela 52 – Variação percentual na coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a\%$ ) das amostras expostas com contaminação com rodamina B (RhB) ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre, após 1 dia de exposição .....	180
Tabela 53 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação percentual na coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a^*\%$ ) das amostras expostas em ambiente natural, contaminadas com rodamina B (RhB), após 1 dia de exposição, considerando intervalo de confiança de 95% .	180
Tabela 54 – Teste de Tukey para variação percentual da coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a^*\%$ ) das amostras expostas em ambiente natural contaminadas com rodamina B (RhB) após 1 dia de exposição considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	182
Tabela 55 – Variação absoluta na coordenada colorimétrica $a^*$ ( $\Delta a^*$ ) das amostras expostas contaminadas com rodamina B (RhB) ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre, após 1 dia de exposição.....	183



Tabela 56 – Análise de Variância (ANOVA) para a variação absoluta na coordenada a* ( $\Delta a^*$ ) das amostras expostas em ambiente natural, contaminadas com rodamina B (RhB), após 1 dia de exposição, considerando intervalo de confiança de 95% .....	184
Tabela 57 – Teste de Tukey para os valores de variação $\Delta a^*$ das amostras expostas em ambiente natural contaminadas com rodamina B (RhB) após 1 dia de exposição considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	185
Tabela 58 – Porosidade superficial das amostras expostas em ambiente natural.....	193
Tabela 59 – Análise de Variância (ANOVA) para a porosidade superficial das amostras expostas em ambiente natural, considerando intervalo de confiança de 95%.....	193
Tabela 60 – Teste de Tukey para porosidade superficial das amostras expostas em ambiente natural considerando a variável independente tipo de pigmento isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	194
Tabela 61 – Porosidade superficial por meio de análise de imagens para as amostras destinadas ao ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica .....	195
Tabela 62 – Análise de Variância (ANOVA) para a porosidade superficial das amostras destinadas ao ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica, considerando intervalo de confiança de 95%.....	196
Tabela 63 – Teste de Tukey para porosidade superficial das amostras destinadas ao ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica considerando a variável independente tipo de pigmento isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	196
Tabela 64 – Valor relativo de vermelho ( $R_t$ ) para 10 amostras (A1 a A10) com 10% de $TiO_2$ e 0% de pigmento com vistas à verificação da repetibilidade do ensaio com tinta indicadora de fotoatividade .....	199
Tabela 65 – Média, desvio padrão e coeficiente de variação para o valor relativo de vermelho ( $R_t$ ) para 10 amostras com 10% de $TiO_2$ e 0% de pigmento com vistas à verificação da repetibilidade do ensaio com tinta indicadora de fotoatividade .....	201
Tabela 66 – Parâmetros do modelo <i>ExpDecl</i> para as curvas referentes às 10 amostras (A1 a A10) contendo 10% de $TiO_2$ e 0% de pigmento utilizadas para verificação da repetibilidade do ensaio com tinta indicadora de fotoatividade .....	203
Tabela 67 – $t_{90}$ para 10 amostras (A1 a A10) com 10% de $TiO_2$ e 0% de pigmento com vistas à verificação da repetibilidade do ensaio com tinta indicadora de fotoatividade.....	204
Tabela 68 – Valores de $t_{90}$ para as 12 configurações de argamassa.....	205
Tabela 69 – Análise de Variância (ANOVA) para os resultados de $t_{90}$ obtidos no ensaio com tinta indicadora de atividade fotocatalítica, considerando intervalo de confiança de 95%....	205
Tabela 70 – Teste de Tukey para os valores de $t_{90}$ considerando a interação entre os fatores controláveis. NS: Não significativo; S: significativo .....	206
Tabela 71 – Valores de $R_{t90}$ para as 12 configurações de argamassa.....	209
Tabela 72 – Temperatura e umidade relativa nas câmaras de permeabilidade ao vapor.....	210
Tabela 73 – Permeabilidade ao vapor e fator de resistência à difusão de vapor de água das diferentes argamassas .....	211
Tabela 74 – Análise de Variância (ANOVA) para o fator de resistência à difusão de vapor ( $\mu$ ), considerando intervalo de confiança de 95% .....	212

Tabela 75 – Teste de Tukey para o fator de resistência à difusão de vapor ( $\mu$ ) das argamassas de acabamento considerando a variável independente teor de $\text{TiO}_2$ isoladamente. NS: Não significativo; S: significativo.....	212
Tabela 76 – Compilação dos resultados do ensaio de resistência potencial de aderência à tração superficial das argamassas de acabamento contendo o número total de corpos de prova ensaiados, os parâmetros estatísticos considerando todos os corpos de prova e os parâmetros estatísticos excluindo valores espúrios e que diferissem $\pm 30\%$ em relação à média. Legenda: N° CPs = Número de corpos de prova ensaiados .....	215
Tabela 77 – Verificação do número de corpos de prova ensaiados quanto à resistência potencial de aderência à tração superficial com tensão de arrancamento superior a 0,30 MPa (NBR 13749 (ABNT, 2013)).....	217
Tabela 78 – Média das formas de ruptura “A” a “E” dos corpos de prova do ensaio de resistência potencial de aderência à tração superficial. Legenda: G = Análise global sem excluir corpos de prova; T = Análise tratada após excluir corpos de prova com resultados espúrios ou com diferenças de $\pm 30\%$ em relação à média .....	219
Tabela 79 – Tabela resumo com os resultados médios do estudo das argamassas de acabamento. Legenda: Dens. = Densidade; Coef. = Coeficiente; $E_c$ din. = Módulo de elasticidade dinâmico; $R_f$ = resistência à tração na flexão; $R_c$ = resistência à compressão; Cont. = Contaminação; Autolimp. = Autolimpeza; Fulig. = Fuligem; RhB = Rodamina B; Poros. superf. = Porosidade superficial; Amb. = Ambiente; TIF = amostras para o ensaio com tinta indicadora de fotoatividade; $t_{90}$ = $t_{90}$ para o ensaio com tinta indicadora de fotoatividade; $\mu$ = Fator de resistência à difusão de vapor; Signif. = Com influência estatisticamente significativa; Pigm. = Pigmento; Amar. = Amarelo; Inter. = Interação .....	221

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta$ : Liberação de calor  
 $\Delta E$ : Variação da cor  
a\*: Matizes do vermelho ao verde  
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas  
Al: Alumínio  
ANOVA: Análise de Variância  
ASTM: American Society for Testing and Materials  
b\*: Matizes do amarelo ao azul  
BA: Bahia  
BC: Banda de condução  
BET: Ensaio de área superficial específica  
BV: Banda de valência  
C: Carbono  
Ca: Cálcio  
CaCl<sub>2</sub>: Cloreto de Cálcio  
CaCO<sub>3</sub>: Carbonato de Cálcio; Calcita  
Ca(OH)<sub>2</sub>: Hidróxido de Cálcio; Portlandita  
CaSO<sub>4</sub>: Sulfato de Cálcio; Anidrita  
CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O: Sulfato de Cálcio Hemihidratado; Hemidrato  
CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O: Sulfato de Cálcio Dihidratado; Gipsita  
Ca<sub>2</sub>.SiO<sub>4</sub>: Silicato de Cálcio; Larnita  
CdS: Sulfeto de cádmio  
CIELAB: *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação)  
CMM: Centro de Microscopia e Microanálise  
CO: Monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono  
CP: Corpo de prova  
CPB-40: Cimento Portland branco estrutural 40MPa  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de Cromo (III)  
C-S-H: Silicatos de cálcio hidratados  
DMAE: Departamento Municipal de Água e Esgoto  
DRX: Difração de raios-X  
e<sup>-</sup>: Elétron

ECC: *Engineered cementitious composite*  
E<sub>c</sub> din: Módulo de elasticidade dinâmico  
EDS: Espectroscopia de energia dispersiva  
EE: Escola de Engenharia  
Fe: Ferro  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Óxido de ferro (III); Hematita  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Óxido de ferro (II,III); Magnetita  
FeOOH: Hidróxido de ferro; Goetita  
FRX: Fluorescência de raios-X  
GaAs: Arseneto de gálio  
GC-PID: Cromatografia gasosa com detector de fotoionização  
h<sup>+</sup>: Próton/lacuna  
H<sup>+</sup>: Íon dissociado da água  
HEC: Hidróxietilcelulose  
HO<sub>2</sub><sup>°</sup>: Radicais hidroperóxidos  
H<sub>2</sub>O: Molécula de água  
H<sub>2</sub>O<sub>ads.</sub>: Molécula de água adsorvida  
hv: Energia dos fótons  
INMET: Instituto Nacional de Meteorologia  
K: Potássio  
L\*: Luminosidade  
LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos  
LAMTAC: Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído  
LARET: Laboratório de Reatores  
LINCE: Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes  
L.O.I.: Perda ao fogo (*Loss on ignition*)  
MEV: Microscópio eletrônico de varredura  
Mg: Magnésio  
Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: Nitrato de magnésio  
MNR: Minério não reagido (resíduo proveniente da produção de TiO<sub>2</sub>)  
Na: Sódio  
NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação  
NO: Óxido nítrico  
NO<sub>2</sub>: Dióxido de nitrogênio  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Nitrato

NOx: Óxidos de nitrogênio  
NS: Não significativo  
O: Oxigênio  
O<sub>2</sub>: Gás oxigênio  
O<sub>2</sub><sup>-</sup>: Ânion superóxido  
OH<sup>°</sup>: Radicais hidroxila  
OH<sup>-</sup>: Íon dissociado da água  
ONU: Organização das Nações Unidas  
PB: Paraíba  
PICADA: *Photocatalytic Innovative Coverings Applications For Depollution Assessment*  
(Aplicação de Coberturas Inovadoras Fotocatalíticas para Avaliação da Despoluição)  
POA: Processo oxidativo avançado  
PPGCI: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura  
PVC: Policloreto de vinila  
R<sub>c</sub>: Resistência à compressão  
R<sub>f</sub>: Resistência à tração na flexão  
RGB<sub>blue</sub>: Valor de azul  
RGB<sub>green</sub>: Valor de verde  
RGB<sub>red</sub>: Valor de vermelho  
RhB: Rodamina B  
RJ: Rio de Janeiro  
RS: Rio Grande do Sul  
R<sub>t</sub>: Valor relativo de vermelho  
Rz: Resazurina  
S: Significativo  
Si: Silício  
SiC: Carbetto de silício  
SiO<sub>2</sub>: Dióxido de silício  
SO<sub>2</sub>: Dióxido de enxofre  
SOx: Óxidos sulfúricos  
Ti: Titânio  
TiO<sub>2</sub>: Dióxido de titânio  
TIF: Tinta indicadora de Fotoatividade  
TGA: Análise termogravimétrica  
t90: Tempo de irradiação necessário para a 90% de mudança de cor na TIF

Unisinos: Universidade do Vale do Rio dos Sinos

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV: Ultravioleta

UV-Vis: Ultravioleta e visível

VOCs: Compostos orgânicos voláteis

ZnO: Óxido de zinco

$\mu$ : Fator de resistência à difusão de vapor de água

VERSÃO PARCIAL

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	29
1.2	OBJETIVO PRINCIPAL DA PESQUISA.....	33
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA PESQUISA.....	33
1.4	LIMITAÇÕES E DELIMITAÇÕES .....	34
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	34
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>35</b>
2.1	O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	35
2.1.1	Disponibilidade e histórico .....	35
2.1.2	Fotocatálise heterogênea e super-hidrofilicidade.....	38
2.1.3	A utilização do TiO <sub>2</sub> em argamassas: trabalhos científicos .....	42
2.2	PIGMENTOS E ARGAMASSAS COLORIDAS.....	47
2.3	A INTERAÇÃO ENTRE PIGMENTOS E TiO <sub>2</sub> .....	51
2.4	DURABILIDADE DE REVESTIMENTOS .....	56
<b>3</b>	<b>PROGRAMA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>60</b>
3.1	VARIÁVEIS DE RESPOSTA.....	60
3.2	FATORES CONTROLÁVEIS .....	61
3.3	FATORES NÃO CONTROLÁVEIS .....	62
3.4	FATORES CONSTANTES.....	62
3.5	FLUXOGRAMA E MATRIZ EXPERIMENTAL.....	66
3.6	MATERIAIS .....	69
3.6.1	Argamassas de acabamento .....	69
3.6.1.1	Cimento.....	69
3.6.1.2	Agregado miúdo .....	74
3.6.1.3	Dióxido de titânio .....	75
3.6.1.4	Pigmentos à base de óxido de ferro .....	78
3.6.1.5	Aditivo superplastificante .....	85
3.6.1.6	Água.....	85
3.6.2	Argamassa de base .....	86

<b>3.6.3 Chapisco</b> .....	<b>86</b>
<b>3.6.4 Concreto</b> .....	<b>87</b>
<b>3.7 MÉTODOS</b> .....	<b>88</b>
<b>3.7.1 Métodos de moldagem</b> .....	<b>88</b>
3.7.1.1 Placas de concreto.....	89
3.7.1.2 Chapisco.....	89
3.7.1.3 Argamassa de base.....	90
3.7.1.4 Argamassas de acabamento .....	91
<b>3.7.2 Métodos de análise</b> .....	<b>96</b>
3.7.2.1 Ensaio para caracterização das argamassas: estado fresco.....	96
3.7.2.2 Ensaio para caracterização das argamassas: estado endurecido.....	96
3.7.2.3 Ensaio para caracterização das placas de concreto .....	96
3.7.2.4 Ensaio principais: análise colorimétrica.....	97
3.7.2.4.1 Método de contaminação das amostras.....	97
3.7.2.4.2 Método de exposição das amostras.....	101
3.7.2.4.3 Método de análise: espectrofotômetro portátil.....	102
3.7.2.4.4 Método de análise: análise de imagem .....	104
3.7.2.5 Ensaio principais: determinação da distribuição superficial dos pigmentos e do TiO <sub>2</sub> .....	106
3.7.2.6 Ensaio principais: determinação da porosidade superficial .....	106
3.7.2.7 Ensaio principais: avaliação da atividade fotocatalítica por meio de tinta indicadora .....	107
3.7.2.8 Ensaio principais: permeabilidade ao vapor.....	114
3.7.2.9 Ensaio principais: resistência potencial de aderência à tração superficial ..	116
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>119</b>
<b>4.1 ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS: ESTADO FRESCO</b> .....	<b>119</b>
<b>4.1.1 Argamassa de base</b> .....	<b>120</b>
<b>4.1.2 Argamassas de acabamento</b> .....	<b>120</b>
<b>4.2 ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS: ESTADO ENDURECIDO</b> .....	<b>127</b>
<b>4.2.1 Argamassa de base</b> .....	<b>127</b>
<b>4.2.2 Argamassas de acabamento</b> .....	<b>129</b>
<b>4.3 ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS DE CONCRETO</b>	



4.4	ENSAIOS PRINCIPAIS: ANÁLISE COLORIMÉTRICA.....	147
4.4.1	Amostras expostas sem contaminação .....	151
4.4.2	Amostras contaminadas com fuligem .....	162
4.4.3	Amostras contaminadas com rodamina B (RhB).....	176
4.5	ENSAIOS PRINCIPAIS: DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO SUPERFICIAL DOS PIGMENTOS E DO TiO <sub>2</sub> .....	187
4.6	ENSAIOS PRINCIPAIS: DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE SUPERFICIAL.....	192
4.7	ENSAIOS PRINCIPAIS: AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA POR MEIO DE TINTA INDICADORA .....	198
4.8	ENSAIOS PRINCIPAIS: PERMEABILIDADE AO VAPOR.....	210
4.9	ENSAIOS PRINCIPAIS: RESISTÊNCIA POTENCIAL DE ADERÊNCIA À TRAÇÃO SUPERFICIAL .....	214
4.10	RESUMO DO ESTUDO DAS ARGAMASSAS DE ACABAMENTO .	220
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>224</b>
5.1	CONCLUSÕES.....	224
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	229
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>231</b>
	<b>APÊNDICE A – Teores de saturação dos pigmentos à base de óxido de ferro amarelo, marrom e preto em pastas cimentícias.....</b>	<b>245</b>
	<b>APÊNDICE B – Pigmentos termocrômicos.....</b>	<b>256</b>
	<b>APÊNDICE C – Exposição de amostras contaminadas com fuligem em câmara de intemperismo .....</b>	<b>269</b>
	<b>APÊNDICE D – Caracterização das argamassas .....</b>	<b>278</b>
	<b>APÊNDICE E – Condições meteorológicas durante o período de exposição das amostras.....</b>	<b>286</b>
	<b>APÊNDICE F – Coordenadas colorimétricas e variação de cor ao longo do período de exposição das amostras em ambiente natural.....</b>	<b>291</b>

<b>APÊNDICE G – Parâmetros dos modelos calculados para ajuste das curvas das amostras submetidas ao ensaio de avaliação da atividade fotocatalítica por meio de tinta indicadora .....</b>	<b>304</b>
<b>APÊNDICE H – Permeância, permeabilidade ao vapor e fator de resistência à difusão de vapor para os corpos de prova submetidos ao ensaio de permeabilidade ao vapor .....</b>	<b>308</b>
<b>APÊNDICE I – Resultados do ensaio de resistência potencial de aderência à tração superficial para todos os corpos de prova ensaiados .....</b>	<b>312</b>

VERSÃO PARCIAL

# 1 INTRODUÇÃO

As fachadas das edificações compõem o contato externo desses espaços com a sociedade e o ambiente em que se inserem. Dessa forma, apresentam potencial para impactar estéticamente e culturalmente a comunidade e os usuários da edificação e, por isso, a preocupação com as fachadas torna-se, ao mesmo tempo, uma preocupação com o espaço urbano, com a configuração e a identidade de uma cidade. A conservação de edificações contemporâneas contemplando cuidados com o meio ambiente pode ser considerada fundamental do ponto de vista da preservação e da sustentabilidade, na busca, por exemplo, por Cidades e Comunidades Sustentáveis, um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU) (BRASIL, 2021; UNITED NATIONS, 2021).

As fachadas auxiliam na proteção das edificações frente aos agentes atmosféricos (BAUER *et al.*, 2020). Seus revestimentos estão sujeitos a diversas formas de degradação originadas da exposição às condições climáticas e à umidade e da colonização por agentes biológicos, podendo também serem decorrentes da falta de manutenção ou até mesmo da incompatibilidade entre características da edificação e intervenções realizadas (DAMAS *et al.*, 2018). Os revestimentos estão, portanto, sujeitos ao desenvolvimento de manifestações patológicas.

Em relação a argamassas de revestimento cuja superfície apresenta por si só valor estético, ou seja, argamassas aparentes, são especialmente relevantes danos como o aparecimento de manchas, a lixiviação e a variação de cor, mesmo que não afetem seu comportamento estrutural (LÓPEZ; GUZMÁN; DI SARLI, 2016). Conforme Pereira *et al.* (2020), em argamassas de revestimento pigmentadas adquirem importância os danos gerados pelo envelhecimento natural decorrente da incidência de radiação solar, especialmente de raios ultravioleta (UV), além da chuva e do vento, que aceleram a degradação superficial, gerando mudanças de cor e de aparência por meio de desbotamento, perda de saturação, mudanças no brilho e amarelamento; a ocorrência de corrosão também pode gerar alterações na cor do revestimento.

Ainda, outras manifestações patológicas como eflorescências, perda de aderência, fissuração e colonização biológica podem acometer os revestimentos tradicionais, como argamassas de cimento e areia (FLORES-COLEN; DE BRITO, 2015). Nesse contexto, o desempenho físico e

a durabilidade das fachadas das edificações são impactados pelo estado de conservação de seus revestimentos (MENEZES; GOMES; FLORES-COLEN, 2015).

Os manchamentos em revestimentos de argamassa, especificamente, podem ser consequência de sujidades, umidade ou colonização biológica, sendo difícil, muitas vezes, a distinção entre os diferentes causadores (MENEZES; GOMES; FLORES-COLEN, 2015). Manchamentos relacionados ao acúmulo de sujidades, poeiras, fuligem e outras partículas poluentes são resultado da interação entre esses contaminantes, as condições ambientais, como chuva e vento, e a volumetria e a textura das fachadas (PEREIRA *et al.*, 2020).

A deposição de sujidades, fuligem e outros particulados em fachadas é comum em centros industriais e urbanos (PEREIRA *et al.*, 2020), e, por isso, a poluição ambiental acentua as preocupações de ordem estética e de durabilidade em relação aos revestimentos (DIAMANTI *et al.*, 2013) e ao aparecimento de manchas em suas superfícies. Além disso, as próprias edificações podem influenciar na formação de ilhas de calor (GARSHASBI; SANTAMOURIS, 2019), impactando no aumento da concentração de poluentes e gerando consequências negativas para a saúde e o conforto da população (SANTAMOURIS, 2015). Segundo Li *et al.* (2021), uma vez que as cidades enfrentam situações desafiadoras devido à baixa qualidade do ar, cada vez mais estudos estão buscando contribuir de forma a mitigar essa situação.

Nesse contexto, apresentam-se como oportunidades de investigação as fachadas com revestimentos contendo dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), um fotocatalisador que proporciona combinar efeitos de despoluição do ambiente com propriedades de autolimpeza, contribuindo, ainda, para o desempenho energético de edificações (DIAMANTI *et al.*, 2015) e reduções de custos e esforços com manutenção (FERNANDES *et al.*, 2020). Observa-se um aumento na utilização de fotocatalisadores incorporados aos materiais de construção, o que se deve, entre outros, à elevada extensão das superfícies construídas (SAPIÑA; JIMENEZ-RELINQUE; CASTELLOTE, 2013), potencializando a ocorrência das reações envolvidas.

A fotocatalise heterogênea consiste em reações fotoinduzidas que são aceleradas pela presença de um catalisador semiconductor (RIAZ; PARK, 2020); existem diversos materiais que atuam como fotocatalisadores, além do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), como o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e o sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ) (NATH; ZAIN; JAMIL, 2016). O  $\text{TiO}_2$ , no entanto, além de apresentar elevada fotoatividade, é o semiconductor mais utilizado para a fotocatalise heterogênea (MOZIA, 2015). Já no ano 2000, Fujishima, Rao e Tryk (2000) mencionaram que o  $\text{TiO}_2$  estava

perto de ser o fotocatalisador ideal em razão de suas propriedades, e, até hoje, sua utilização é recorrente em trabalhos científicos.

O comportamento de argamassas com propriedades fotocatalíticas atribuídas pelo  $\text{TiO}_2$  vem sendo estudado por diversos autores em âmbito nacional (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2019; DANTAS *et al.*, 2019; FERNANDES *et al.*, 2020; DANTAS *et al.*, 2021) e internacional (DIAMANTI; ORMELLESE; PEDEFERRI, 2008; FOLLI *et al.*, 2012; PÉREZ-NICOLÁS *et al.*, 2018; DE LA ROSA *et al.*, 2017). No Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC), vinculado ao Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação (NORIE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), foram desenvolvidos trabalhos como o de Austria (2015), Treviso (2016), Guerra (2018) e Casarin (2019), que identificaram resultados relevantes sobre a ação autolimpante e a influência de fatores como rugosidade de acabamento, inclinação e orientação de exposição em argamassas de cimento branco ou de cal.

Diamanti *et al.* (2013) e Laplaza *et al.* (2017) atribuíram cor a argamassas fotocatalíticas por meio de pigmentos à base de óxido de ferro. A atribuição de cor é interessante esteticamente e os efeitos relacionados à interação do pigmento com o  $\text{TiO}_2$  podem ter impactos na atividade fotocatalítica, os quais ainda não são bem compreendidos (LAPLAZA *et al.*, 2017). Assim, identifica-se uma oportunidade para aprofundamento nas pesquisas acerca do comportamento conjunto do  $\text{TiO}_2$  e dos pigmentos. Este trabalho, portanto, disserta sobre a atividade fotocatalítica e a autolimpeza de argamassas pigmentadas contendo  $\text{TiO}_2$ .

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A emissão de poluentes como óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), óxidos sulfúricos ( $\text{SO}_x$ ) e compostos orgânicos voláteis (VOCs), especialmente relacionados ao tráfego de veículos (BARAL; SEN; ROESLER, 2018), juntamente com a emissão de particulados de matéria orgânica, como partículas de fuligem, resultantes da combustão incompleta em motores automotivos, indústrias e sistemas de aquecimento doméstico (DE LA ROSA *et al.*, 2017), configuram uma preocupação. Essa preocupação manifesta-se em termos de saúde pública, que é impactada pela deterioração da qualidade do ar (LI *et al.*, 2021), mas também em relação à estética e à durabilidade dos revestimentos das edificações, uma vez que a deposição desses poluentes e particulados pode acarretar o aparecimento de manchas (DE LA ROSA *et al.*, 2017).

Esforços visando ao controle e à regulação da emissão de poluentes com o objetivo de atender a níveis adequados de qualidade do ar vêm sendo desenvolvidos. Carvalho *et al.* (2015) apontam, por exemplo, que políticas de controle de emissão implementadas no Brasil foram benéficas para a redução da concentração de poluentes atmosféricos, conforme observado na região metropolitana de São Paulo. Mesmo assim, apesar desses esforços, espera-se que os manchamentos em fachadas continuem representando um problema relevante para a construção civil no futuro (SASSONI *et al.*, 2018). Esse contexto aponta para a necessidade e a importância de estudos envolvendo a prevenção do aparecimento de manchas ou o tratamento dessa manifestação patológica.

Em uma etapa inicial, os manchamentos geram impactos estéticos às fachadas que com o tempo, porém, podem resultar na degradação física do revestimento, em combinação com outros fatores (FLORES-COLEN; DE BRITO; DE FREITAS, 2008). O contato das superfícies com a poluição do ar pode, além disso, contribuir para a ocorrência de alterações químicas em determinadas situações e materiais (ICOMOS-ISCS, 2008). Essa progressão das consequências resultantes dos manchamentos para além de efeitos estéticos reforça a busca pela sua minimização, especialmente em centros urbanos, reafirmando o potencial de utilização do TiO<sub>2</sub>.

Conforme Folli *et al.* (2012), o efeito autolimpante, a despoluição do ar e até mesmo o retardo do processo de envelhecimento natural da superfície em fachadas, proporcionados pela incorporação do TiO<sub>2</sub>, demandam apenas luz solar, oxigênio atmosférico e água proveniente da umidade do ar e/ou da chuva. O TiO<sub>2</sub> proporciona ainda a obtenção de superfícies antimicrobianas (HAMIDI; ASLANI, 2019) e a decomposição de algas e bactérias, contribuindo com a minimização dos riscos à saúde dos usuários das edificações (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Dentre os diversos fotocatalisadores, como CdS, SiC (carbeto de silício) e GaAs (arseneto de gálio), somente o TiO<sub>2</sub> pode ser utilizado para degradação de VOCs em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e moléculas de água (H<sub>2</sub>O), em função da energia requerida para a transferência de elétrons e da posição de sua banda de condução, segundo Nath, Zain e Jamil (2016). Isso reforça o motivo pelo qual esse é o fotocatalisador mais utilizado em pesquisas com materiais de construção (QUAGLIARINI *et al.*, 2012) e justifica a busca pelo aprofundamento nos estudos.

Considerando-se que atividades de limpeza relacionadas à deposição de poluentes e sujidades nos revestimentos de fachada envolvem elevados custos, devido aos também elevados

consumos de energia e de produtos químicos necessários (BENEDIX *et al.*, 2000), a utilização dos fotocatalisadores pode ser positiva ao contribuir na redução de custos de manutenção e no prolongamento da vida útil das edificações (FERNANDES *et al.*, 2020). O  $\text{TiO}_2$  pode, nesse sentido, resultar em vantagens econômicas (PEI; ZHU; XING, 2021).

A utilização do  $\text{TiO}_2$  em argamassas contempla como vantagem também seu potencial para manutenção de elevada refletância solar, que pode reduzir as necessidades energéticas de resfriamento artificial nas edificações (DIAMANTI *et al.*, 2015) e, assim, mitigar o aumento das temperaturas urbanas por elas gerado (KARLESSI *et al.*, 2009). Existe, portanto, uma série de vantagens relacionadas à incorporação do  $\text{TiO}_2$  nos revestimentos de fachada.

A respeito de materiais cimentícios, Maury-Ramirez e De Belie (2011) explicam que a sua aparência de cor deve proporcionar ao público uma percepção adequada quanto à qualidade e à manutenção das edificações e estruturas, e que a utilização do  $\text{TiO}_2$  pode contribuir nesse sentido, ao mitigar ou controlar suas mudanças de cor. Sobre revestimentos brancos contendo  $\text{TiO}_2$ , Qing *et al.* (2020) sugerem que, apesar de poderem proporcionar economias energéticas às edificações, podem também ser responsáveis por consequências negativas em termos estéticos, em função das diferenças de contraste existentes entre seu tom de cor e as cores do ambiente em que se encontram, além da elevada reflexão da luz solar que ocasionam. Assim, a atribuição de outras cores (além do branco) a argamassas fotocatalíticas mostra-se relevante, considerando, especialmente, a própria função da cor no meio urbano. As cores são responsáveis pela dinamicidade e variação dos espaços, devido inclusive à iluminação natural ou artificial que recebem, em contrapartida à forma de ruas e construções, que são estáticas e pouco mutáveis (DA FONSECA, 2006). Há, portanto, uma importância associada à investigação de revestimentos fotocatalíticos com diferentes cores para as fachadas de edificações e da manutenção dessas cores ao longo do tempo.

A inviabilidade de aplicação de tinta a revestimentos fotocatalíticos, devido à formação de uma barreira à penetração da radiação UV que impede os ciclos de fotoativação (AUSTRIA, 2015), conduz à busca pela cor em argamassas com  $\text{TiO}_2$  a partir da adição de pigmentos. Além disso, a fotodegradação dos aglutinantes em tintas apresenta-se como um problema para a indústria (DIEBOLD, 2003), o que é um desafio para a incorporação do  $\text{TiO}_2$  nesse tipo de material. Desse ponto de vista, portanto, a obtenção de diferentes cores em revestimentos de fachada fotocatalíticos por meio da adição de pigmentos em argamassas pode ser justificada.

Para a construção civil, recomenda-se a utilização de pigmentos inorgânicos, sendo mais utilizados os pigmentos à base de óxido de ferro (PIOVESAN, 2009). Existem lacunas, entretanto, no conhecimento a respeito da interação entre esses pigmentos e o  $\text{TiO}_2$ . Guo e Poon (2013), por exemplo, indicaram perda na fotoatividade devido a essa interação, enquanto Wu, Jiang e Roy (2015) indicaram incremento na faixa de absorção de radiação para a realização da atividade fotocatalítica. A própria forma de medição e avaliação das propriedades fotocatalíticas em argamassas pigmentadas, especialmente da autolimpeza, configura um desafio, tendo em vista a interação entre o agente contaminante e a cor da superfície (DIAMANTI *et al.*, 2013). A maior parte dos estudos com argamassas fotocatalíticas, além disso, não contempla a utilização de pigmentos, o que aponta para uma oportunidade para novos estudos sobre argamassas coloridas contendo  $\text{TiO}_2$ .

López, Guzmán e Di Sarli (2016) explicam que a resistência à incorporação de pigmentos em argamassas cimentícias se deve às reduzidas experiências que comprovem a estabilidade da cor ao longo do tempo. Além disso, o entendimento da durabilidade de argamassas fotocatalíticas ainda não está consolidado, mesmo sem considerar a utilização de pigmentos, o que dificulta, inclusive, a sua utilização em larga escala na construção civil (MAURY-RAMIREZ; DEMEESTERE; DE BELIE, 2012). Apesar de produtos com propriedades fotocatalíticas já estarem comercialmente disponíveis, poucos estudos abordam sua durabilidade e seu desempenho a longo prazo (DIAMANTI *et al.*, 2015).

Nesse contexto, o entendimento e a adequação de diversas propriedades das argamassas apresentam importância fundamental. Dentre elas, está a permeabilidade ao vapor: entre outras consequências, a presença de umidade nos revestimentos pode impactar na sua capacidade de isolamento térmico e resistência, além de acentuar o crescimento de fungos (WUFI®, 2021). A resistência superficial das argamassas também configura um fator importante, relacionado à durabilidade e ao desempenho do sistema de vedação vertical externa. Carasek (2010) explica que baixas resistências superficiais podem resultar em pulverulência. Existe, então, um contexto de preocupação quanto ao desempenho e à durabilidade dos revestimentos de fachada que contempla uma série de fatores: a aplicação de uma solução construtiva no presente deve poder considerar a expectativa de comportamento ao longo do tempo, justificando pesquisas e estudos para sua investigação.



A redução dos custos e necessidades de limpeza, a descontaminação do ar e a contribuição para o desempenho energético das edificações podem ser consideradas positivas do ponto de vista da sustentabilidade. Em uma análise de ciclo de vida para argamassas produzidas com agregados naturais e reciclados contendo  $\text{TiO}_2$ , considerando somente as etapas de extração, transporte e produção, Moro *et al.* (2020) observaram que, apesar de haver impactos negativos para o ambiente devido à adição do  $\text{TiO}_2$  na produção das argamassas, os benefícios da utilização desse material relacionam-se ao seu período de vida útil; o incremento na durabilidade e a descontaminação proporcionados pelo  $\text{TiO}_2$  podem gerar uma melhora significativa no impacto ambiental total ao longo do ciclo de vida (MORO *et al.*, 2020). A eliminação da necessidade de aplicação de pintura também configura um benefício do ponto de vista ambiental, uma vez que as próprias tintas podem ser emissoras de VOCs (UEMOTO; IKEMATSU; AGOPYAN, 2006), além de sua fabricação ser responsável pela produção de resíduos sólidos e líquidos, muitas vezes contendo produtos tóxicos (MERTEN *et al.*, 2017). As argamassas pigmentadas fotocatalíticas podem então, possivelmente, figurar entre soluções na busca por uma construção mais sustentável.

## 1.2 OBJETIVO PRINCIPAL DA PESQUISA

O objetivo principal desta pesquisa é avaliar a eficiência da atividade fotocatalítica e da autolimpeza de argamassas pigmentadas contendo  $\text{TiO}_2$ .

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DA PESQUISA

Os objetivos específicos desta pesquisa consistem em avaliar a influência de diferentes teores de adição de  $\text{TiO}_2$  (0%, 5% e 10% em relação à massa de cimento), e da adição de pigmentos à base de óxido de ferro amarelo (4% em relação à massa de cimento), marrom (4% em relação à massa de cimento) e preto (6% em relação à massa de cimento) em argamassas de cimento branco com relação:

- i. às propriedades das argamassas no estado fresco e endurecido;
- ii. à ação autolimpante;
- iii. à atividade fotocatalítica;
- iv. à permeabilidade ao vapor;
- v. à resistência de aderência superficial.

## 1.4 LIMITAÇÕES E DELIMITAÇÕES

As limitações desta pesquisa compreendem:

- i. a exposição das amostras em ambiente natural em somente uma inclinação e orientação e durante período de tempo limitado, não contemplando todas as estações do ano;
- ii. a interferência na leitura cromática entre a coloração das argamassas pigmentadas e os agentes utilizados na sua contaminação;
- iii. a impossibilidade de avaliação da evolução do ângulo de contato das argamassas com a água ao longo do tempo.

As delimitações da pesquisa consistem em:

- i. avaliação de somente três cores de pigmento à base de óxido de ferro;
- ii. avaliação de somente um teor de pigmento para cada uma das cores de pigmento à base de óxido de ferro;
- iii. exposição das amostras unicamente ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre, Rio Grande do Sul (RS), Brasil;
- iv. datas de início dos diferentes ensaios principais contemplando as amostras com diferentes idades pós-moldagem, devido a dificuldades impostas pela pandemia de COVID-19; um mínimo de 28 dias foi garantido para todas as avaliações no estado endurecido.

## 1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento está estruturado em 5 capítulos. No primeiro, foi apresentada uma introdução sobre o tema, as motivações e lacunas que justificam o seu estudo, além dos objetivos, limitações e delimitações da pesquisa. O segundo capítulo contempla uma revisão de literatura, com informações fundamentais para o desenvolvimento do trabalho; são abordados conceitos sobre o  $\text{TiO}_2$ , os pigmentos, o comportamento conjunto do  $\text{TiO}_2$  com pigmentos e a durabilidade de revestimentos. O terceiro capítulo apresenta a metodologia. No quarto capítulo, os resultados da pesquisa são apresentados e discutidos. Por fim, no quinto e último capítulo, são apresentadas as considerações finais do trabalho, contemplando conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica que embasou a definição do programa experimental deste trabalho e a discussão dos seus resultados. Inicialmente, são apresentados fatores de relevância relacionados ao  $\text{TiO}_2$ , seguidos pelo estudo dos pigmentos e argamassas coloridas e, na sequência, pela interação entre os pigmentos e o  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, são apresentadas referências de interesse quanto à durabilidade dos revestimentos em estudo.

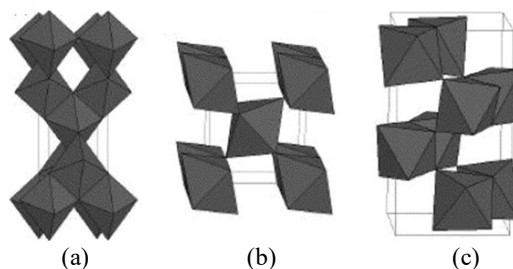
### 2.1 O DIÓXIDO DE TITÂNIO ( $\text{TiO}_2$ )

Neste item, é abordada a disponibilidade e histórico de utilização do  $\text{TiO}_2$ , seus mecanismos de fotocatalise heterogênea e super-hidrofilicidade, além de pesquisas científicas relacionadas a sua utilização em argamassas de revestimento.

#### 2.1.1 Disponibilidade e histórico

O metal titânio (Ti) é encontrado ligado a outros elementos presentes em rochas ígneas e sedimentares, principalmente em minerais como rutilo, ilmenita, leucóxênio, anatase, bruquita, perovskita e esfeno. O  $\text{TiO}_2$  apresenta-se em três formas principais de estrutura cristalina, conforme representado pela Figura 1: anatase, tetragonal; rutilo, que é a forma mais estável, também tetragonal; e bruquita, ortorrômbica (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). As reações fotocatalíticas das diferentes formas cristalinas variam e, dentre elas, a anatase é o polimorfo mais fotoativo do  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2007; DE LA ROSA *et al.*, 2017).

Figura 1 – Formas cristalinas de (a) anatase; (b) rutilo; (c) bruquita



Fonte: Carp, Huisman e Reller (2004).

Os maiores produtores mundiais de titânio em 2020 foram: China (28,0%), África do Sul (13,4%), Austrália (12,2%), Canadá (8,3%) e Moçambique (7,4%) (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021). 90% do consumo mundial de minerais de titânio corresponde à ilmenita (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021), um minério de titânio com ferro contendo entre 44% e 70% de  $TiO_2$  (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Em 2016, o Brasil foi o maior produtor de titânio da América Latina, com 1% da produção mundial (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2019); em 2020, a produção brasileira correspondeu a 0,3% da mundial (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021). Os municípios brasileiros de Mataraca (PB) e São Francisco de Itabapoana (RJ) são produtores de titânio e essa produção está concentrada em rutilo, além de ilmenita (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2019). Além disso, no município de Camaçari (BA), são produzidas cerca de 60 mil toneladas de  $TiO_2$  anualmente (DE ALBUQUERQUE *et al.*, 2019).

A fase anatase, ideal para a atividade fotocatalítica, não é mencionada no Sumário Mineral de 2017 (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2019), disponibilizado pela Agência Nacional de Mineração, apesar de o Brasil ser detentor de grandes jazidas de  $TiO_2$  na forma de anatase nos estados de Minas Gerais e Goiás (DOS SANTOS, 2010). Isso se deve ao fato de não ocorrer exploração com aproveitamento efetivo nessas jazidas: a exploração das reservas brasileiras de anatase figura, portanto, como uma oportunidade capaz de impactar os cenários nacional e internacional de produção de titânio, sendo fundamental a busca de soluções técnicas que oportunizem a viabilidade de sua exploração (DOS SANTOS, 2010).

De acordo com Fujishima e Zhang (2006), a anatase absorve radiação UV com comprimentos de onda inferiores a 380 nm; Markowska-Szczupak *et al.* (2015) relataram absorção em comprimentos de onda menores que 400 nm e Feltrin *et al.* (2013) indicaram que o comprimento de onda correspondente à anatase é de 388 nm. Apesar de haver variação na definição do valor exato do comprimento de onda limite capaz de ser absorvido pelo  $TiO_2$  em seu polimorfo mais fotoativo, todos os valores mencionados encontram-se na faixa de radiação UV do espectro eletromagnético (BUTCHER, 2010). Aumentar esse espectro de absorção de forma a tornar o fotocatalisador sensível à luz visível, de comprimentos de onda maiores e que compõem a maior parte da radiação solar configura um desafio (FUJISHIMA; ZHANG, 2006). 7% ou menos do espectro solar é constituído por radiação UV, sendo o restante luz visível e radiação infravermelha (AMETA, R.; AMETA, S. C., 2017); da radiação UV que efetivamente atinge a superfície terrestre, até 95% apresenta-se na faixa de UVA (MUNAFÒ *et al.*, 2014).

Os estudos envolvendo o  $\text{TiO}_2$  e seus efeitos foram iniciados na década de 1960, liderados pelo pesquisador Akira Fujishima na Universidade de Tóquio, sendo inicialmente focados em células solares fotoeletroquímicas. Na sequência, pesquisas foram conduzidas na área da fotocatalise ambiental, abrangendo superfícies autolimpantes, e da hidrofobicidade fotoinduzida, que incluem também as superfícies antiembaciamento (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

No contexto do mercado da construção, objetivando a redução do custo e a melhora no desempenho de produtos fotocatalíticos para fachadas, um projeto conhecido como PICADA (*Photocatalytic Innovative Coverings Applications For Depollution Assessment*) foi desenvolvido na Europa, entre 2002 e 2005, financiado por empresas privadas e pela própria União Europeia (CORDIS, 2005). Atualmente, existem produtos fotocatalíticos prontos para comercialização, especialmente na Europa, como argamassas contendo cimento fotocatalítico e o próprio cimento com essa propriedade. Estudos vêm sendo desenvolvidos com foco em diferentes materiais de construção, contemplando, além de cimentos (KIM *et al.*, 2022), argamassas (RAO; DA SILVA; DE BRITO, 2015), concretos (KHANNYRA *et al.*, 2021), rochas (ZUENA *et al.*, 2021) e ECC (*engineered cementitious composite*) (ZHAO; YANG, J.; YANG E., 2015). A utilização real do  $\text{TiO}_2$  em edificações expostas ao ambiente urbano aponta, também, para o interesse de empresas da construção civil; como exemplo, é apresentado na Figura 2 o edifício Guaspari, localizado no Centro Histórico de Porto Alegre e próximo a diversas fontes de poluição, que em uma reforma recebeu a aplicação de argamassa de revestimento de cor branca com adição de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 2 – Edifício Guaspari em 2018, 1 ano após a finalização da reforma que contemplou aplicação de argamassa de revestimento de cor branca com adição de  $\text{TiO}_2$  às fachadas



Fonte: Pedrollo (2018).

### 2.1.2 Fotocatálise heterogênea e super-hidrofilicidade

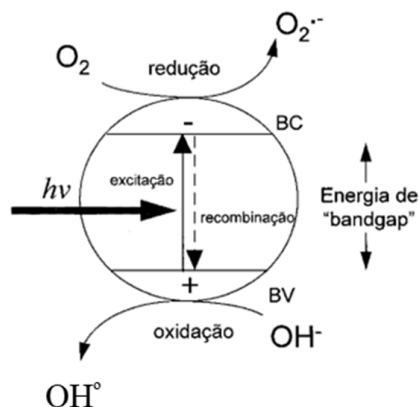
A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) relacionado à geração de radicais hidroxila fortemente reativos, que são capazes de incrementar a oxidação da matéria orgânica de forma muito rápida e não seletiva (RIAZ; PARK, 2020). Conforme Carp, Huisman e Reller (2004), com a fotocatalise torna-se possível a degradação de compostos como sujidades e poluentes, ou seja, a transformação de compostos orgânicos e inorgânicos em substâncias menos prejudiciais, bem como a atuação de forma eficiente contra microrganismos.

O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor (como o  $\text{TiO}_2$ ) pela luz solar ou artificial. Um material semicondutor apresenta um *bandgap* entre suas bandas de valência (BV) e de condução (BC); a energia de *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  é de 3,2 eV e é por isso que sua absorção ocorre na região de radiação UV com comprimentos de onda próximos a 380 nm (NATH; ZAIN; JAMIL, 2016).

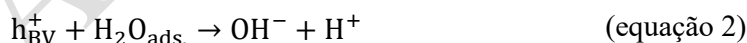
Conforme ilustrado pela Figura 3, quando o  $\text{TiO}_2$  absorve fótons com energia ( $h\nu$ ) superior à de *bandgap*, ocorre o deslocamento de um elétron ( $e^-$ ) da BV para a BC, resultando em uma lacuna ( $h^+$ ) na BV. As lacunas são altamente oxidantes e podem produzir radicais hidroxila (representados neste trabalho por  $\text{OH}^\bullet$ ) ao reagir com as moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor. O potencial redox desses radicais é ligeiramente menor que o das lacunas, mas, mesmo assim, eles são capazes de oxidar contaminantes (NOGUEIRA; JARDIM,

1997; FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). Além da geração de elétrons e lacunas, da dissociação da água em  $H^+$  e  $OH^-$  e da formação do radical  $OH^\circ$ , o  $e^-$  deslocado para a BC reduz o oxigênio, resultando na formação do ânion superóxido ( $O_2^-$ ) e, por fim, o  $O_2^-$  reage com o  $H^+$  dissociado da água, resultando em radicais hidróperóxidos ( $HO_2^\circ$ ). As Equações 1 a 5 representam o fenômeno descrito (MARANHÃO, 2009).

Figura 3 – Processo de fotocatalise heterogênea com um material semiconductor.  
Legenda: BC = banda de condução; BV = banda de valência



Fonte: Nogueira; Jardim (1997).



Em que:

$h\nu$  = energia do fóton;

$e_{BC}^-$  = elétron na BC;

$h_{BV}^+$  = próton/lacuna na BV;

$H_2O_{ads.}$  = molécula de água adsorvida;

$OH^-$  = íon dissociado da água;

$H^+$  = íon dissociado da água;

$\text{OH}^\circ$  = radicais hidroxila;

$\text{O}_2$  = oxigênio;

$\text{O}_2^-$  = ânion superóxido;

$\text{HO}_2^\circ$  = radicais hidroperóxidos.

De acordo com Laplaza *et al.* (2017), a formação de radicais  $\text{OH}^\circ$  está ligada à competição entre a oxidação da água adsorvida à superfície e a recombinação do par elétron-lacuna com liberação de calor, conforme representado pela Equação 6. Jimenez-Relinque e Castellote (2015), contudo, quantificaram a degradação de  $\text{NO}_x$  em argamassas e *pavers* e identificaram que a taxa de formação de radicais  $\text{OH}^\circ$  foi menor que a taxa de degradação de  $\text{NO}_x$ . Assim, no fenômeno da fotocatalise, os radicais hidroxila podem coexistir em equilíbrio com as lacunas, as quais promovem reações de oxidação na superfície do fotocatalisador (JIMENEZ-RELINQUE; CASTELLOTE, 2015).



Em que:

$\Delta$  = liberação de calor.

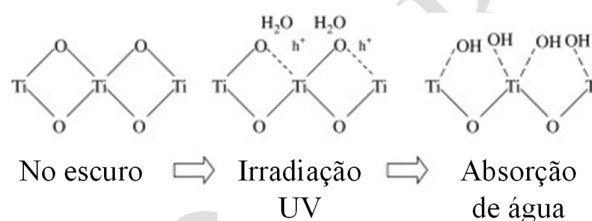
Segundo Xu *et al.* (2010), os processos oxidativos acabam sendo dominantes em função do potencial elevado dos radicais  $\text{OH}^\circ$  e das lacunas. No entanto, as reações de redução que acontecem na superfície do fotocatalisador também são importantes para a eficiência do processo, como é o caso do ânion  $\text{O}_2^-$  (XU *et al.*, 2010). Tanto o  $\text{O}_2^-$  como o  $\text{HO}_2^\circ$  são capazes de mineralizar compostos poluentes, embora cada um apresente particularidades na execução desse papel (MONTEAGUDO *et al.*, 2011).

Quanto à despoluição do ar, Cassar (2004) explica que, em função da elevada energia de oxidação das lacunas geradas na BV, compostos como metano e etano podem ser completamente oxidados em  $\text{CO}_2$  e água, enquanto os hidrocarbonetos, parcialmente oxidados. No caso dos  $\text{NO}_x$ , o  $\text{NO}$  é foto-oxidado para dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e, posteriormente, para nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), que permanece na superfície cimentícia. Há um efeito sinérgico entre o compósito cimentício e o  $\text{TiO}_2$ , pois a natureza do cimento facilita a fixação dos poluentes, como o  $\text{NO}_2$  e o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), e dos produtos da foto-oxidação (CASSAR, 2004).



A super-hidrofilicidade é outro fenômeno fotoinduzido pelo  $\text{TiO}_2$  e, da mesma forma que a fotocatalise heterogênea, está relacionado à formação de elétrons e lacunas devido à incidência da radiação UV (MUNAFÒ; GOFFREDO; QUAGLIARINI, 2015). A super-hidrofilicidade está especialmente relacionada às lacunas fotogeradas ( $h^+$ ), segundo Sakai *et al.* (2001), as quais oxidam o oxigênio que está na superfície do material, gerando vacâncias que podem ser preenchidas pela água adsorvida (HANUS; HARRIS, 2013). Munafò, Goffredo e Quagliarini (2015) explicam que as vacâncias de oxigênio na superfície do  $\text{TiO}_2$  interagem fortemente com a água e, assim, geram sua absorção dissociativa, produzindo radicais hidroxila ( $\text{OH}^\circ$ ) que tornam a superfície hidrofílica. O processo de geração da super-hidrofilicidade por meio da fotoativação do  $\text{TiO}_2$  é ilustrado pela Figura 4.

Figura 4 – Processo de geração da super-hidrofilicidade a partir da fotoativação do  $\text{TiO}_2$



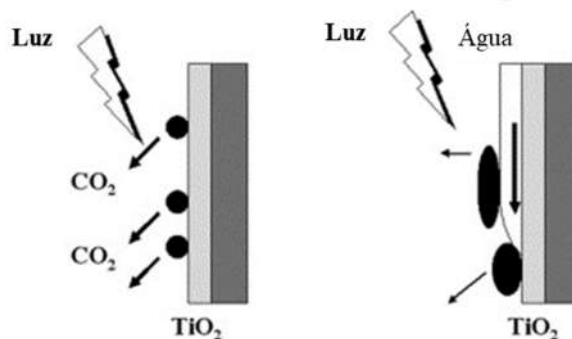
Fonte: adaptado de Chen e Poon (2009).

Enquanto que em uma superfície sem  $\text{TiO}_2$  formam-se gotas de água, ou seja, o ângulo de contato com a água é maior, na presença do  $\text{TiO}_2$  fotoativado forma-se uma lâmina de água, pois o ângulo de contato é praticamente nulo e, dessa forma, obtém-se uma melhor molhabilidade da superfície. Em revestimentos, desde que iluminados pela radiação UV, esse efeito pode ser mantido indefinidamente (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). A taxa de hidrofilicidade pode, ainda, ser incrementada por meio da repetição de ciclos de radiação UV (CARP; HUISMAN; RELLER, 2004). Essa propriedade é reversível, de forma que quando armazenadas durante longos períodos no escuro, as superfícies com  $\text{TiO}_2$  podem se tornar hidrofóbicas, mas, quando novamente expostas à luz UV, recuperam a super-hidrofilicidade (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000; MUNAFÒ; GOFFREDO; QUAGLIARINI, 2015).

A Figura 5 resume os efeitos de fotocatalise e super-hidrofilicidade proporcionados pela adição do  $\text{TiO}_2$  a revestimentos. Segundo Chen e Poon (2009), é a sinergia entre as reações fotocatalíticas de oxidação e redução das substâncias adsorvidas com a super-hidrofilicidade

fotoinduzida que forma a base para a utilização do  $\text{TiO}_2$  nos materiais de construção, proporcionando a purificação do ar e da água, a autolimpeza e o efeito antimicrobiano. Na Figura 5, observa-se a decomposição em  $\text{CO}_2$  de partículas orgânicas adsorvidas por meio da propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e a lavagem de contaminantes orgânicos e poeira pela água da chuva devido à propriedade super-hidrofílica. Esses dois efeitos, embora possam acontecer simultaneamente, não estão diretamente relacionados; Munafò, Goffredo e Quagliarini (2015) identificaram, por exemplo, que uma melhor solução para proporcionar a despoluição não se mostrou a mais efetiva para a degradação de fuligem.

Figura 5 – Efeitos de fotocatalise e super-hidrofílicidade proporcionados pelo  $\text{TiO}_2$  a revestimentos



Fonte: adaptado de Fujishima e Zhang (2006).

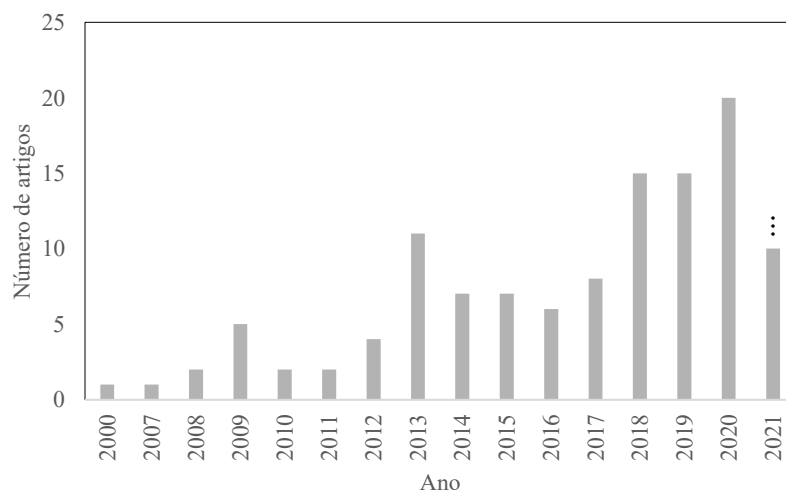
Não se pode afirmar que uma superfície autolimpante e super-hidrofílica nunca se apresentará suja, uma vez que isso depende de outros fatores, como a iluminação solar, taxa de chuvas e de deposição de sujidades (FUJISHIMA; ZHANG, 2006). Além disso, os fotocatalisadores não são capazes de degradar volumes elevados de sujidade de uma só vez, mas sim de evitar a sua acumulação (DIAMANTI *et al.*, 2013). Ainda, partículas de poluição podem sombrear o  $\text{TiO}_2$  e limitar a sua fotoativação (DANTAS *et al.*, 2021).

### 2.1.3 A utilização do $\text{TiO}_2$ em argamassas: trabalhos científicos

Como forma de ilustração, a Figura 6, resultante de busca avançada pelo termo “mortar AND (titanium AND dioxide OR tio2) AND photocatal\*” no título, resumo e palavras-chave de artigos científicos em inglês disponíveis no banco de dados *Scopus* indica que há um interesse crescente no estudo de argamassas com propriedades fotocatalíticas, especialmente na última década. Lettieri *et al.* (2019) confirmam, destacando que no contexto atual de crescimento do

ambiente construído urbano, cada vez mais atenção tem sido direcionada ao estudo de tecnologias e processos ambientalmente amigáveis; dentre estas tecnologias, destacam-se os nanomateriais.

Figura 6 – Resultados da busca pelo termo "mortar AND (titanium AND dioxide OR tio2) AND photocatal\*" na base de dados *Scopus*



Fonte: elaborado pela autora.

Em seu estudo, Smits *et al.* (2013) constataram que a degradação da fuligem via fotocatalise ainda não havia sido analisada em materiais cimentícios. Dessa forma, aplicaram coberturas de TiO<sub>2</sub> disponíveis comercialmente sobre argamassas, tendo observado que todas as coberturas foram capazes de remover a fuligem, apesar de apresentarem desempenhos diferentes. O melhor desempenho consistiu em completa mineralização de 60% da fuligem em 24 horas, ou seja, completa transformação da fuligem em CO<sub>2</sub>, conforme detectado em um teste em câmara fechada com detecção de CO e CO<sub>2</sub> por meio do método de cromatografia gasosa com detector de fotoionização (GC-PID) (SMITS *et al.*, 2013).

A degradação da fuligem por meio do TiO<sub>2</sub> pode acontecer em um único passo, após o recebimento de energia suficiente de acordo com a *bandgap* do fotocatalisador, ou com a formação de um composto sólido intermediário de natureza ainda desconhecida, segundo Smits *et al.* (2013), que é posteriormente transformado em CO<sub>2</sub> (CHIN; ROBERTS; OLLIS, 2007). Nesse contexto, De la Rosa *et al.* (2017) produziram argamassas com adição de teores de 2,5% e 5% de TiO<sub>2</sub> e observaram que a ação combinada do TiO<sub>2</sub> com a radiação UVA foi capaz de

catalisar a quebra de estruturas policíclicas aromáticas e outros componentes da fuligem do diesel, promovendo a autolimpeza.

Pérez-Nicolás *et al.* (2018) abordaram a utilização de superplastificantes em coberturas aquosas de TiO<sub>2</sub> aplicadas sobre argamassas de cimento e de cal aérea e verificaram que o aditivo com base policarboxilato possibilitou melhor dispersão do fotocatalisador, percolação e formação de finas camadas, que não alteraram o desempenho das argamassas em termos de absorção capilar e permeabilidade ao vapor. A remoção de NO<sub>x</sub> em exposição à luz solar e UV foi potencializada especialmente em curto prazo com o superplastificante, devido à reduzida aglomeração das nanopartículas, com maior exposição de sítios ativos e menor recombinação de elétrons e lacunas (PÉREZ-NICOLÁS *et al.*, 2018).

González-Sánchez *et al.* (2021) estudaram argamassas de cal hidratada contendo TiO<sub>2</sub> e diferentes aditivos superplastificantes. Quanto à degradação de poluentes, a adição do fotocatalisador nanométrico conduziu à remoção de 28% a 37% de NO, no ensaio em reator fechado aos 91 dias de cura, sendo que a remoção foi incrementada em 33%, atingindo em média 44%, com a adição dos diferentes superplastificantes (GONZÁLEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2021). Cassar (2004) destaca que, para potencializar a atividade fotocatalítica em matrizes cimentícias com TiO<sub>2</sub>, é importante que o fotocatalisador seja nanométrico.

Dentre os estudos nacionais a respeito do assunto, Austria (2015) verificou, em relação à autolimpeza de argamassas com adição de 5% e 10% de TiO<sub>2</sub>, que maiores teores resultaram em aumentos de luminosidade; ainda, identificou que agentes contaminantes para análise de autolimpeza que formem barreiras aos raios UV na superfície dificultam a fotoativação. Treviso (2016), em estudo de autolimpeza em argamassas e pastas contendo TiO<sub>2</sub> expostas ao microclima urbano da cidade de Porto Alegre, relatou que menores intensidades de radiação demandaram maiores teores de TiO<sub>2</sub> para obtenção dos mesmos resultados. Além disso, maiores teores do fotocatalisador proporcionaram maior variação de cor (TREVISI, 2016).

Guerra (2018) estudou a eficiência do TiO<sub>2</sub> no controle do crescimento de fungos filamentosos deteriorogênicos em argamassas históricas e encontrou efeitos significativamente positivos da atuação do fotocatalisador, que foi responsável por redução do crescimento de algumas espécies. De Albuquerque (2018) confeccionou amostras de argamassa com adição de 5%, 10% e 15% de resíduo proveniente da produção do TiO<sub>2</sub>, conhecido como minério não reagido (MNR), e verificou que o material apresentou de fato potencial para ser incorporado em

revestimentos, possibilitando considerável atividade fotocatalítica, verificada especialmente através da degradação de NOx. Casarin (2019) produziu argamassas com diferentes tipos de acabamento superficial e com adição de teores de 5% e 10% de TiO<sub>2</sub>, verificando que quanto maior a rugosidade da superfície, mais difícil se tornou a ocorrência da autolimpeza.

Fernandes *et al.* (2020) substituíram teores de 2,5% a 10% de cimento Portland pozolânico por TiO<sub>2</sub> nanométrico em argamassas de traço 1:3 (cimento:areia seca, em volume) e verificaram que a incorporação do nanomaterial gerou aumento na resistência à compressão e à flexão, devido à densificação das argamassas, mesmo com o ajuste no teor de água para manutenção do índice de consistência; ainda, as partículas finas, por meio do efeito filer, proporcionaram maior compacidade e densidade aparente das misturas. Fernandes *et al.* (2020) indicaram que a porosidade aberta apresentou aumento não significativo mesmo com teor de adição de 10% de TiO<sub>2</sub>, ou seja, o efeito filer não foi eficiente nessa situação, o que pode estar vinculado à maior quantidade de água adicionada. Já em relação à absorção de água, o coeficiente de capilaridade foi mais baixo para as argamassas contendo TiO<sub>2</sub> em função da introdução de partículas muito finas, que reduziram o volume de poros capilares, e da maior quantidade de água quimicamente combinada em função do grau de hidratação. A principal conclusão foi, entretanto, de que o TiO<sub>2</sub> foi capaz de descontaminar amostras previamente contaminadas com SO<sub>2</sub> (FERNANDES *et al.*, 2020).

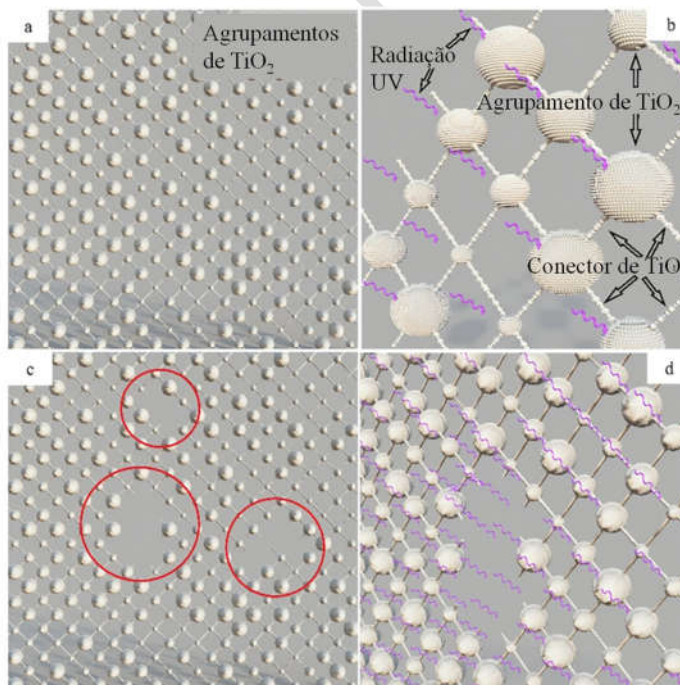
Pozo-Antonio e Dionísio (2017) também verificaram que há influência da adição de TiO<sub>2</sub> nas propriedades físico-mecânicas de argamassas e que essa influência varia conforme o tipo de ligante utilizado. Existem de fato efeitos físicos relacionados à adição de materiais finos que impactam, por exemplo, na porosidade e na distribuição de poros (ISAIA; GASTALDINI; MORAES, 2003) de compósitos cimentícios. Nesse contexto, quando a dispersão do TiO<sub>2</sub> na matriz cimentícia é eficiente, obtém-se melhor homogeneidade na microestrutura das argamassas, além de propriedades mais satisfatórias no estado endurecido, podendo ainda os efeitos do cimento e do TiO<sub>2</sub> nanométrico serem potencializados (DANTAS *et al.*, 2019). A aglomeração das nanopartículas decorrente de adição em excesso ou de dispersão inadequada (MORO *et al.*, 2021), por outro lado, pode acarretar consequências prejudiciais à resistência à compressão de compósitos cimentícios, ao atuar como falhas na matriz (LI, 2019).

Dantas *et al.* (2021) estudaram a influência na reflexão da luz e na atividade fotocatalítica de diferentes escalas de rugosidade em superfícies de argamassa com TiO<sub>2</sub> aplicado na forma de

pó ou suspensão. Dentre as conclusões, identificaram que a ativação do  $\text{TiO}_2$  não depende somente da radiação solar direta, mas também, possível e especialmente, da radiação solar difusa que, apesar de apresentar menor energia, incide sobre a superfície por muitas horas e é capaz de eliminar os efeitos de microsombreamento resultantes de picos e vales provenientes da microrrugosidade (DANTAS *et al.*, 2021).

Ainda, Dantas *et al.* (2021) indicaram que a fotoativação do  $\text{TiO}_2$  poderia ser positivamente impactada pela formação de alguns agrupamentos de partículas, compondo uma rede, de modo que quando um grupo terminasse suas reações, outro absorveria o comprimento de onda e seria ativado; ou seja, o ponto principal não seria o tamanho nano ou micrométrico das partículas de  $\text{TiO}_2$ , mas a composição e as conexões entre as diferentes escalas. Dessa forma, partículas menores poderiam formar os agrupamentos e as partículas maiores os conectariam entre si, contribuindo na sua fotoativação (DANTAS *et al.*, 2021); esse fenômeno está ilustrado pela Figura 7 (a, b). Caso a rede se mostrasse fragmentada, ela não seria ativada, Figura 7 (c, d).

Figura 7 – (a,b) Formação de uma rede por meio de agrupamentos e conectores de  $\text{TiO}_2$ ; (c, d) Rede fragmentada, impossibilitando sua ativação



Fonte: adaptado de Dantas *et al.* (2021)

Segundo Munafò, Goffredo e Quagliarini (2015), as propriedades fotoinduzidas são características do TiO<sub>2</sub> nanométrico e é como nanomaterial que este fotocatalisador é mais utilizado em materiais de construção (HANUS; HARRIS, 2013; HAMIDI; ASLANI, 2019). Apesar disso, em consonância com o apresentado por Dantas *et al.* (2021), o estudo de Folli *et al.* (2012) também sugeriu que a atividade fotocatalítica depende, primeiramente, da área superficial disponível na estrutura cimentícia e não apenas da superfície específica do pó de TiO<sub>2</sub>. Por exemplo, moléculas grandes como rodamina B (RhB) podem penetrar com facilidade em conjuntos de partículas de TiO<sub>2</sub> micrométrico, mas somente com dificuldade em conjuntos de partículas nanométricas, para então serem degradadas. Por outro lado, gases NO<sub>x</sub>, que são partículas de dimensões muito inferiores, penetram facilmente em aglomerados independentemente do tamanho das partículas que os compõem; nesse caso, a maior superfície específica do TiO<sub>2</sub> nanométrico proporcionaria a maior degradação das partículas poluentes NO<sub>x</sub> (FOLLI *et al.*, 2012).

## 2.2 PIGMENTOS E ARGAMASSAS COLORIDAS

A atribuição de cores aos materiais de construção, proporcionada pela utilização de pigmentos, pode possibilitar a sua valorização por meio de diferentes criações e composições; para isso, é recomendada a utilização de pigmentos inorgânicos, como os pigmentos à base de óxido de ferro (PIOVESAN, 2009). Especialmente no caso de argamassas fotocatalíticas, a utilização de pigmentos orgânicos não é recomendada, considerando-se não somente que eles podem ser degradados pelo TiO<sub>2</sub>, mas também que emissões secundárias como carbonilas podem resultar de suas reações (GEISS *et al.*, 2012; DIAMANTI *et al.*, 2013).

Pigmentos inorgânicos à base de óxido de ferro permitem a obtenção de cores como amarelo, ocre, areia, laranja, marrom, preto e vermelho (AGUIAR, 2006), e diferentes etapas do processo de oxidação do ferro metálico resultam nas diferentes cores. Primeiramente, obtém-se a coloração amarela e com determinada variação de temperatura, o vermelho; a retirada de oxigênio do processo proporciona a obtenção da coloração preta (AGUIAR, 2006). Ainda, cores diferentes podem ser obtidas a partir da mistura entre pigmentos: Diamanti *et al.* (2013), por exemplo, além de utilizarem os pigmentos vermelho, cinza e amarelo, também utilizaram uma mistura dos três em suas argamassas, configurando o matiz marrom. Pigmentos inorgânicos verdes e azuis, por sua vez, originam-se de óxidos de cromo e cobalto e, por isso, podem implicar maiores custos (AGUIAR, 2006).

Assaad *et al.* (2020) apontam como comum a utilização de pigmentos à base de óxido de ferro em materiais cimentícios com fins arquitetônicos e decorativos. No entanto, existem desafios associados à sua utilização, especialmente relacionados à estabilidade da cor ao longo do tempo (LÓPEZ; GUZMÁN; DI SARLI, 2016). A estabilidade e manutenção da cor pode naturalmente ser um desafio em materiais cimentícios, mesmo que não sejam adicionados de pigmentos; Passuelo (2004), por exemplo, verificou que, após a exposição de concretos à base de cimento branco no ambiente natural, efeitos relacionados à umidade resultaram em clareamento dos corpos de prova durante pelo menos 90 dias. Com os pigmentos, a complexidade é ainda maior. Segundo Ares *et al.* (2014), no entanto, é essencial que os pigmentos possam ser utilizados de forma segura, de modo a proporcionarem coloração permanente sem consequentes efeitos adversos em argamassas ou, ainda, em concretos. A NBR 13749 (ABNT, 2013) inclusive indica que, em argamassas de revestimento coloridas, o pigmento deve resistir à ação da radiação UV e à alcalinidade das argamassas.

López *et al.* (2007) identificaram menor massa retida em peneira com abertura de 0,045 mm (#325) para o pigmento preto à base de óxido de ferro, seguido pelo vermelho e, então pelo amarelo. Para Assaad *et al.* (2020), o pigmento vermelho apresentou-se 8 vezes mais fino que o cimento utilizado e o amarelo até 15 vezes mais fino. Isso demonstra a importância da caracterização dos pigmentos a serem utilizados de forma a compreender o seu impacto nas propriedades das matrizes cimentícias confeccionadas. Segundo Hatami e Jamshidi (2021), a capacidade dos pigmentos de colorir as matrizes cimentícias, assim como de impactar suas propriedades mecânicas, é essencialmente relacionada à dimensão e à superfície específica de suas partículas.

O formato diferenciado apresentado pelos pigmentos de diferentes cores também impacta as propriedades das matrizes cimentícias que os incorporam. H. Lee, J. Lee e Yu (2005) observaram que os pigmentos à base de óxido de ferro vermelho, verde e preto incorporados a suas argamassas apresentavam formato esférico, enquanto os pigmentos amarelos apresentavam-se alongados, diferentemente dos demais. López *et al.* (2009) corroboram essa afirmação, tendo analisado pigmentos amarelos, vermelhos e pretos.

Assim, H. Lee, J. Lee e Yu (2005) identificaram maior redução na fluidez de argamassas amarelas em relação a argamassas vermelhas, verdes e pretas, o que atribuíram às partículas amarelas apresentarem o formato acicular e a sua área superficial ser aproximadamente 10



vezes maior que a do cimento, absorvendo parte da água da mistura; a adição dos pigmentos verde e preto, por sua vez, praticamente não alterou a fluidez das argamassas. Jang, Kang e So (2014) também observaram a influência da forma das partículas de pigmento e de sua superfície específica na fluidez de argamassas; novamente, o pigmento amarelo, com maior superfície específica e partículas aciculares, provocou o maior impacto.

Em relação a parâmetros reológicos, para López *et al.* (2007), na investigação de argamassas como base para a produção de concretos autoadensáveis, a viscosidade plástica apresentou-se similar entre argamassas com 4% de pigmento e sem pigmento, porém a adição de pigmentos causou aumento na tensão de escoamento, especialmente no caso da cor amarela. Para Corinaldesi, Monosi e Ruello (2012), no estudo de pastas, a adição de pigmento vermelho à base de óxido de ferro também ocasionou aumento na tensão de escoamento.

Para Assaad *et al.* (2020), no estudo de argamassas com 2% a 8% de pigmentos à base de óxido de ferro amarelo ou vermelho em relação à massa de cimento, contendo também borracha de butadieno estireno, as propriedades reológicas de argamassas autoadensáveis foram altamente influenciadas pela finura do pigmento, seu formato e concentração. A tensão de escoamento das argamassas também aumentou conforme o teor de pigmento adicionado, sendo que as argamassas vermelhas exibiram valores de propriedades reológicas mais baixos em função de seu formato esferoidal, em comparação ao formato acicular do pigmento amarelo (ASSAAD *et al.*, 2020). Além disso, nesse caso (ASSAAD *et al.*, 2020) a viscosidade plástica foi mais afetada em função dos pigmentos do que a tensão de escoamento.

Piovesan (2009) recomenda a utilização de aditivo superplastificante para manter a trabalhabilidade desejada do compósito cimentício sem exigir maior quantidade de água; isso porque o pigmento, podendo atuar como um filer, gera aumento na demanda de água. López *et al.* (2007) observaram que a demanda de superplastificante variou conforme o tipo e a proporção de pigmentos, os quais modificaram o comportamento reológico das argamassas, especialmente aumentando a sua coesão. O aditivo superplastificante pode também acarretar efeitos nesse sentido, relacionados, por exemplo, a modificações na reologia das misturas cimentícias (ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK; SZWABOWSKI, 2012). Assaad *et al.* (2020) indicaram que a demanda de superplastificante aumenta de acordo com o teor de adição de pigmentos, em função de sua finura, que acarreta a absorção de parte da água de amassamento.

Além de impactar a fluidez das argamassas, os diferentes pigmentos à base de óxido de ferro podem apresentar influência na resistência, na retração e na durabilidade dos compósitos cimentícios, especialmente devido ao seu formato (LEE, H.; LEE, J.; YU, 2005). Nesse sentido, Aguiar (2006), no estudo de concretos, identificou que quanto maior o percentual de pigmento adicionado em relação ao cimento, para uma mesma relação água/cimento com trabalhabilidade corrigida por meio de aditivo superplastificante, maior foi a perda da resistência à compressão. Já Piovesan (2009) concluiu o inverso com alguns de seus concretos, atribuindo o acréscimo de resistência a um efeito físico da adição do pigmento, comparando-se misturas com relação água/cimento constante. Ainda no caso de Piovesan (2009), a utilização de pigmento verde ou vermelho não influenciou na absorção de água por capilaridade nem na profundidade de carbonatação e na carga passante de íons cloreto, relacionadas à durabilidade dos materiais.

No estudo de Assaad *et al.* (2020), misturas com teores mais baixos de pigmento, de até 4%, apresentaram maiores resistências e melhor capacidade de aderência aos substratos do que com teores elevados de pigmento; isso pode ser atribuído a um efeito microfíler com consequências relacionadas à maior densidade da matriz cimentícia e à formação dos produtos de hidratação. Deve, portanto, haver um limite de adição de pigmentos a partir do qual as reações de hidratação são dificultadas em função da adsorção de suas partículas em torno dos grãos de cimento. Ainda, para um mesmo teor de adição de pigmento e mesmas proporções na mistura, argamassas amarelas apresentaram propriedades mecânicas mais altas do que as vermelhas (ASSAAD *et al.*, 2020).

Para Hatami e Jamshidi (2021), a substituição de 5% de filer calcário por pigmento à base de óxido de ferro amarelo em argamassas autoadensáveis indicou que, nesse caso, o pigmento pode ser considerado como um filer. As propriedades mecânicas de resistência à compressão e flexão aos 28 dias não apresentaram diferenças em relação às das argamassas de referência (HATAMI; JAMSHIDI, 2021).

Observa-se, em geral, que os estudos apresentados a respeito de argamassas ou demais compósitos cimentícios com pigmentos à base de óxido de ferro contemplaram principalmente a caracterização das misturas no estado fresco e endurecido, sendo, neste último caso, especialmente voltados à definição de seus parâmetros mecânicos. Quanto à estabilidade da cor dos pigmentos ao longo do tempo, esse não é o foco da maior parte das pesquisas encontradas. López, Guzmán e Di Sarli (2016) expuseram amostras de argamassa de cimento cinza com

pigmento amarelo à base de óxido de ferro visando a compreender sua estabilidade e solidez à luz. No entanto, Assaad *et al.* (2020), por exemplo, apesar de avaliarem as cores após a confecção de suas amostras, não observaram sua estabilidade após um período de exposição. Ainda, H. Lee, J. Lee e Yu (2003), no estudo de blocos de concreto com intertravamento, voltaram a análise colorimétrica principalmente para a avaliação da capacidade de tingimento dos pigmentos e para comparar, dentre diferentes tipos, qual a quantidade necessária para se atingir uma mesma coloração.

### 2.3 A INTERAÇÃO ENTRE PIGMENTOS E TiO<sub>2</sub>

A busca na base de dados *Scopus* pelo termo “mortar AND (titanium AND dioxide OR tio2) AND photocatal\* AND pigment” no título, resumo e palavras-chave de artigos científicos em inglês gerou 3 resultados que contemplam a adição de pigmentos a argamassas fotocatalíticas tornando-as coloridas, sendo 2 a partir da utilização de pigmentos à base de óxido de ferro: Diamanti *et al.* (2013) e Laplaza *et al.* (2017). Busca similar realizada para concretos (termo “concrete AND (titanium AND dioxide OR tio2) AND photocatal\* AND pigment”) também resultou em 3 artigos: Guo e Poon (2013) trabalharam com pigmentos à base de óxido de ferro.

Diamanti *et al.* (2013) confeccionaram argamassas de cimento branco contendo fibras de vidro e 5% de anatase, além de teores de 2% e 4% de pigmentos à base de óxido de ferro cinza (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), amarelo (FeOOH), vermelho (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e marrom (mistura dos demais). Em relação à mineralização de poluentes como VOCs, foi observado que as amostras fotocatalíticas com pigmento apresentaram eficiência 40% inferior às não pigmentadas, independentemente de sua cor. Segundo Diamanti *et al.* (2013), isso se deve à interação entre os pigmentos e o TiO<sub>2</sub>, que gerou maior recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados. Os resultados de testes com RhB não foram coerentes com os de mineralização; houve dificuldade para a realização dessa avaliação, tendo em vista a elevada interferência entre a coloração original das placas e a coloração do agente de manchamento, impedindo uma avaliação quantitativa e reduzindo a sua confiabilidade (DIAMANTI *et al.*, 2013).

As amostras de argamassa com e sem TiO<sub>2</sub> e pigmentos foram expostas por Diamanti *et al.* (2013) em ambiente externo de Milão, na Itália, durante 7 meses, sendo seu manchamento monitorado periodicamente com a utilização de um espectrofotômetro portátil. As amostras com TiO<sub>2</sub> de cor marrom, vermelho e cinza apresentaram menor escurecimento durante o

período de deposição de contaminantes proveniente de sistemas de aquecimento no inverno e, além disso, recuperaram mais facilmente sua coloração inicial. Com o pigmento amarelo, os resultados foram diferentes, apresentando-se similares aos das amostras não fotoativas, o que foi atribuído a uma lixiviação excessiva desse pigmento, menos denso e mais solúvel em meio aquoso que os demais. Além dos impactos na transferência de cargas gerados pelos pigmentos à base de óxido de ferro, Diamanti *et al.* (2013) sugeriram a ocorrência de um efeito físico, já que os pigmentos apareceram mais facilmente na superfície do que o  $\text{TiO}_2$  devido à sua menor densidade, podendo ter escondido o fotocatalisador.

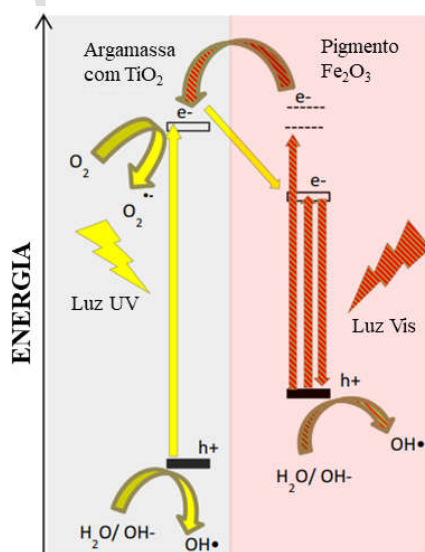
Guo e Poon (2013) adicionaram pigmentos à base de óxido de ferro a concretos com  $\text{TiO}_2$  e obtiveram resultados que corroboram os de Diamanti *et al.* (2013) em argamassas. Houve redução na atividade fotocatalítica devido à adição dos pigmentos verde (único à base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), laranja, vermelho, amarelo e preto, avaliada por meio da taxa de remoção de NO. Os piores resultados foram apresentados pelas misturas pretas; Guo e Poon (2013) explicaram, como justificativa, que as cores escuras apresentaram maior absorção de radiação no espectro solar e menor dispersão, em comparação às cores mais claras de pigmentos. Hipóteses apontadas para o impacto negativo dos pigmentos foram uma possível ocupação física dos sítios ativos do  $\text{TiO}_2$  por eles gerada, além do bloqueio dos poros da superfície, impedindo a chegada dos gases NO até os sítios ativos (GUO; POON, 2013).

Laplaza *et al.* (2017) encontraram resultados distintos em suas argamassas contendo  $\text{TiO}_2$  e pigmentos à base de óxido de ferro; nesse caso, foi utilizada uma argamassa fotocatalítica comercial. Quanto à atividade fotocatalítica, avaliada considerando-se a degradação de gases  $\text{NO}_x$  sob radiação UV-Vis (ultravioleta e visível), observaram que amostras vermelhas e cinza claro exibiram taxas de remoção superiores à amostra fotocatalítica sem pigmento e às demais, amarelo, marrom e cinza escuro. A justificativa para esses resultados consistiu na maior formação de radicais  $\text{OH}^\circ$  pelas argamassas fotocatalíticas vermelha e cinza claro, observada com técnica de fluorescência utilizando ácido tereftálico. A sequência obtida para a taxa de formação de radicais  $\text{OH}^\circ$ , assim como para a degradação de  $\text{NO}_x$ , foi: vermelho > cinza claro > sem pigmento > amarelo > cinza escuro > marrom. Laplaza *et al.* (2017) verificaram, a partir disso, que a razão Fe/Ti foi um parâmetro importante para a taxa de recombinação de elétrons e lacunas ( $h^+$ ): à medida que essa razão aumentou, houve inicialmente um aumento na formação de radicais  $\text{OH}^\circ$  e depois uma queda brusca, o que sugere a existência de um teor ótimo. Taxas

$Fe/Ti < 0,35$ , como a apresentada pelas argamassas vermelho e cinza claro, podem potencializar a fotoatividade (LAPLAZA *et al.*, 2017).

Ainda de acordo com Laplaza *et al.* (2017), é possível que os pigmentos e o fotocatalisador formem uma heterojunção entre óxido metálico e semiconductor, tornando-se capazes de absorver a energia luminosa separadamente e contribuir para maior absorção de fótons. A Figura 8 ilustra esse processo para os pigmentos vermelhos: sob irradiação de luz visível, elétrons podem se deslocar da BV dos pigmentos (considerando-se composição com base em  $Fe_2O_3$ ) para sua BC; os elétrons foto gerados transferidos para as camadas de maior energia da BC do  $Fe_2O_3$  podem, na sequência, ser transferidos para a BC do  $TiO_2$  da argamassa. Desse modo, os  $h^+$  gerados nos pigmentos com base  $Fe_2O_3$  podem também oxidar contaminantes adsorvidos e gerar radicais  $OH^\bullet$ , que irão contribuir na decomposição dos contaminantes; também pode haver redução do oxigênio adsorvido. Por outro lado, na exposição à radiação UV os elétrons foto gerados são transferidos da BC do  $TiO_2$  para a BC do pigmento. Quando há exposição às duas formas de radiação, os processos podem coexistir, mas acredita-se que o efeito principal é o da transferência de elétrons da BC do  $Fe_2O_3$  para a da argamassa com base  $TiO_2$  (LAPLAZA *et al.*, 2017). Para Laplaza *et al.* (2017), a fotoatividade decresceu linearmente com a energia da BC de cada argamassa contendo os diferentes tipos de pigmento, o que pode ser relacionado à facilidade de recombinação de pares elétron-lacuna.

Figura 8 – Esquema para explicar a interação entre o pigmento à base de óxido de ferro vermelho e o  $TiO_2$



Fonte: adaptado de Laplaza *et al.* (2017).

Wang *et al.* (2014) relataram que é possível executar o *doping* do TiO<sub>2</sub> com metais como o Fe<sup>3+</sup>, de forma a modificar os espectros de absorção de luz, aumentando, por exemplo, a absorção da luz visível. Além disso, o *doping* do TiO<sub>2</sub> pode possibilitar a melhora na inibição da recombinação dos pares elétron-lacuna (WANG *et al.*, 2014), em acordo com o que viria a ser relatado por Laplaza *et al.* (2017).

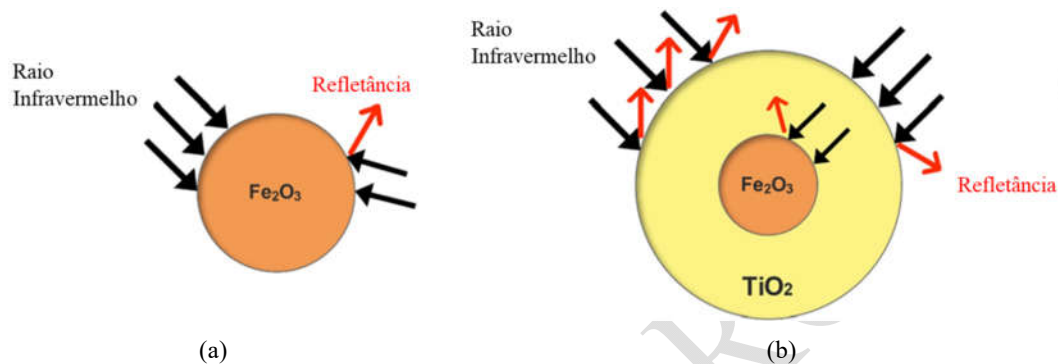
Libera *et al.* (2010) fizeram estudos considerando a atividade fotocatalítica conjunta de óxidos de ferro e TiO<sub>2</sub> P25 objetivando especialmente observar se há alguma contribuição na faixa de luz visível do espectro de luz. Ensaios com azul de metileno sob exposição à luz visível indicaram degradação significativa provocada por compostos Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> produzidos por meio de deposição de camada atômica, relacionada à formação de um filme fino na superfície do TiO<sub>2</sub>. Entretanto, não houve contribuição significativa utilizando-se TiO<sub>2</sub> exclusivamente ou uma mistura de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com TiO<sub>2</sub>, preparada por meio de combinação de solução coloidal do óxido de ferro com o TiO<sub>2</sub> e posterior aquecimento a 150°C por 18 horas. Já sob irradiação de luz UV, o composto Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/TiO<sub>2</sub> prejudicou a degradação do azul de metileno em comparação ao TiO<sub>2</sub> puro (LIBERA *et al.*, 2010).

Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019), considerando que a radiação infravermelha emitida pelo sol resulta no aquecimento das superfícies, estudaram pigmentos altamente refletivos, conhecidos como *cool pigments*, levando em conta a capacidade de alguns desses pigmentos de proporcionarem simultaneamente a alta reflexão da radiação infravermelha e reações fotocatalíticas. Para isso, confeccionaram arranjos *core-shell*, ou seja, arranjos com um núcleo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> envolvido por uma cobertura de TiO<sub>2</sub>, obtendo um pigmento colorido altamente refletivo (SADEGHI-NIARAKI *et al.*, 2019). A envoltória de TiO<sub>2</sub> no entorno do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possibilitou o aumento da reflexão devido a suas diferenças de índice de refração. Todas as proporções de compósito estudadas por Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019) resultaram em refletância da luz solar infravermelha superior a 60% e puderam, portanto, ser consideradas altamente refletivas, com a refletância aumentando conforme o incremento no teor de TiO<sub>2</sub>. A diferença de refletância dos compósitos foi considerada reduzida quando comparada à do TiO<sub>2</sub> isoladamente. O estudo de Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019) não implementou a utilização dos *cool pigments* em argamassas.

Na Figura 9, pode-se observar o mecanismo de refletância da radiação infravermelha pelo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isoladamente e os efeitos de sua utilização em conjunto com o TiO<sub>2</sub> na forma *core-shell*. As

cores de pigmento obtidas por Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019) foram de vermelho-amarelado até marrom escuro, e quanto maior a sua luminosidade, maior foi a reflexão de radiação infravermelha.

Figura 9 – Representação da reflexão de radiação infravermelha (a) pelo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  isoladamente e (b) pelo composto  $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$ , formado por meio de arranjo *core-shell*



Fonte: adaptado de Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019).

Quanto à atividade fotocatalítica, Sadeghi-Niaraki *et al.* (2019) identificaram uma redução progressiva na energia de *bandgap* dos compostos conforme o aumento do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sob radiação UV, o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  na casca do composto gerou transferência de cargas da superfície do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para o  $\text{TiO}_2$  e, dessa forma, o efeito de recombinação de elétrons no  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , antes elevado, passou a diminuir. Para teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  menores, as reações fotocatalíticas concentraram-se na envoltória do composto. Para a luz visível, elétrons em níveis mais altos de energia do  $\text{TiO}_2$  produziram superóxidos nas reações fotocatalíticas, enquanto elétrons em níveis energéticos mais baixos da BC do  $\text{TiO}_2$  foram transferidos para a BC do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , incrementando a atividade fotocatalítica (SADEGHI-NIARAKI *et al.*, 2019).

Sadeghi-Nagari *et al.* (2020) identificaram que a cobertura de  $\text{TiO}_2$  modificou o matiz dos compostos  $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{TiO}_2$  e que a utilização de óxido de ferro na forma amorfa conduziu a um composto com máxima degradação fotocatalítica, enquanto sua utilização na forma cristalina permitiu maior reflexão de radiação infravermelha. Ainda, o incremento de uma camada intermediária de  $\text{SiO}_2$ , ou seja, um composto  $\text{Fe}_2\text{O}_3@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$ , poderia impulsionar tanto a atividade fotocatalítica como a reflexão dos raios infravermelhos, corroborando a oportunidade de utilização do composto como *cool pigment* e fotocatalisador (SADEGHI-NIARAKI *et al.*,

2020). Com base nos estudos mencionados, pode-se inferir que o entendimento da utilização conjunta dos pigmentos à base de óxido de ferro e do  $\text{TiO}_2$  é, portanto, complexo e depende do modo de utilização e interação desses materiais.

## 2.4 DURABILIDADE DE REVESTIMENTOS

Durabilidade, segundo a NBR 15575-1 (ABNT, 2021b), é a “capacidade da edificação ou de seus sistemas de desempenhar suas funções, ao longo do tempo e sob condições de uso e manutenção especificadas no manual de uso, operação e manutenção”. O desempenho ao longo do tempo de materiais autolimpantes utilizados na construção foi pouco investigado (DIAMANTI *et al.*, 2021). Segundo Diamanti *et al.* (2021), o conhecimento de sua durabilidade tornaria possível um planejamento adequado de estratégias de manutenção, possibilitando atuação preventiva e o controle efetivo de custos, em uma perspectiva de ciclo de vida.

Nesse contexto, Diamanti *et al.* (2015) observaram perda importante na atividade fotocatalítica após um ano de exposição de amostras de argamassa de cimento branco com fibra de vidro e  $\text{TiO}_2$  em ambiente externo de Milão, tendo havido queda também após o segundo ano de exposição, embora menos pronunciada. Ainda assim, após o envelhecimento, verificou-se menor perda de luminosidade das amostras fotocatalíticas em relação às de referência, além de maior homogeneidade e integridade de suas superfícies; o decréscimo na luminosidade foi maior para as amostras voltadas para a orientação com menor irradiação solar. Por meio de um procedimento de limpeza acelerada, que consistiu na alternância entre irradiação de UV-Vis para decompor a fuligem e etapas suaves de lavagem, aproximadamente 70% da eficiência fotocatalítica das amostras foi recuperada, indicando que uma manutenção periódica poderia de fato tornar os valores de fotoatividade similares aos iniciais (DIAMANTI *et al.*, 2015).

Pérez-Nicolás *et al.* (2018) expuseram amostras de argamassa de cimento e cal aérea contendo coberturas aquosas de  $\text{TiO}_2$  ao envelhecimento acelerado, em uma câmara de intemperismo com ciclos de diferentes temperaturas, umidade relativa, chuva e radiação UV. Houve perda moderada na eficiência de degradação de NO, especialmente devido à remoção do  $\text{TiO}_2$  por lavagem causada pela simulação da chuva e da degradação proveniente da incidência de radiação UV. Amostras de coberturas sem aditivo superplastificante apresentaram decréscimo médio de 33,8% na eficiência de remoção e amostras com superplastificante, de 35,2% (PÉREZ-NICOLÁS *et al.*, 2018).



Diamanti *et al.* (2021) também executaram ensaios de envelhecimento acelerado em argamassas com e sem TiO<sub>2</sub>; os 150 ciclos aplicados às amostras foram considerados severos, contemplando chuva, neve e radiação UV e sua duração total compreendeu em torno de 39 dias. Tanto as argamassas fotocatalíticas como as sem TiO<sub>2</sub> apresentaram aspecto mais escurecido e amarelado após os ciclos de envelhecimento, mas foi atribuída dificuldade à justificativa desse efeito devido à impossibilidade de o relacionar ao envelhecimento em ambiente natural, cujos manchamentos são causados especialmente pela presença de contaminantes (DIAMANTI *et al.*, 2021). Após o envelhecimento, praticamente todas as amostras apresentaram decréscimo na atividade fotocatalítica; ainda, as amostras de argamassas contendo 3% de TiO<sub>2</sub> deixaram de apresentar fotoatividade, segundo a classificação da norma italiana UNI 11259 (UNI, 2016), o que Diamanti *et al.* (2021) atribuíram ao ponto de vista da autolimpeza e, não necessariamente, à capacidade de degradar poluentes.

Considerando-se a durabilidade de argamassas pigmentadas, López, Guzmán e Di Sarli (2016) explicam que, para incorporar satisfatoriamente os pigmentos aos materiais de construção civil, sua resposta em termos de estabilidade da cor ao ambiente externo deveria ser de pelo menos 5 a 7 anos; a reduzida quantidade de experimentos que comprovem essa durabilidade representa um desafio à sua utilização. Segundo Yıldız, Kaplan e Öztürk (2016), a dosagem de pigmento e a quantidade de água são determinantes para a durabilidade da cor.

Com a exposição de amostras de argamassa de cimento cinza com pigmento amarelo à base de óxido de ferro durante 18 meses em uma câmara com temperatura e umidade controladas e em uma atmosfera urbana-industrial, López, Guzmán e Di Sarli (2016) verificaram que a estabilidade da cor está fortemente relacionada ao ambiente de exposição. Enquanto em condições estáveis de exposição a solidez à luz foi muito boa, o ambiente natural ocasionou variações de cor significativas, especialmente devido à variação da luminosidade, indicando um escurecimento da superfície (LÓPEZ; GUZMÁN; DI SARLI, 2016).

Corinaldesi, Monosi e Ruello (2012), no estudo de concretos autoadensáveis pigmentados, constataram, por meio de testes de lixiviação e medidas de retração, que o uso de pigmentos vermelhos não apresentou impactos negativos na durabilidade. O conteúdo de substâncias liberadas, como íons, foi insignificante e a deformabilidade devido à secagem mostrou-se praticamente independente do conteúdo de pigmento adicionado à mistura (CORINALDESI; MONOSI; RUELLO, 2012).

Além da estabilidade da cor dos pigmentos quando expostos à luz e da manutenção das propriedades fotocatalíticas ao longo do tempo, existem outras propriedades determinantes na durabilidade dos revestimentos. Dentre elas, está a porosidade que, segundo Haba *et al.* (2017), relaciona-se a propriedades hídricas e térmicas dos materiais de construção; uma estrutura de poros aberta pode gerar maior sensibilidade à entrada de água. A absorção de água é uma propriedade fundamental em argamassas, tendo em vista sua exposição constante a fenômenos ambientais como a chuva (IZAGUIRRE; LANAS; ÁLVAREZ, 2009). Outra propriedade relacionada ao desempenho higrotérmico de fachadas é a permeabilidade ao vapor (HABA *et al.*, 2017); os materiais para revestimento precisam apresentar níveis aceitáveis de permeabilidade, de forma a permitir o transporte de vapor de água entre os ambientes externo e interno (PÉREZ-NICOLÁS *et al.*, 2018) e sua evaporação (VEIGA, 1998), evitando o surgimento ou agravamento de danos relacionados à presença de umidade aprisionada e até mesmo de sais solúveis. Trabalhos como o de Salomão (2016) contemplam, nesse sentido, justamente o estudo de argamassas e a influência de sua estrutura no transporte de água na forma líquida e de vapor.

Para argamassas fotocatalíticas, Diamanti *et al.* (2015) buscaram compreender propriedades de porosidade, tamanho de poros e permeabilidade a partir de ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio. Com esse ensaio, realizado antes e após a exposição de amostras ao ambiente externo, foi verificado, dentre outros, redução na porosidade total e no tamanho médio dos poros devido ao acúmulo de materiais particulados (DIAMANTI *et al.*, 2015). Há, porém, uma lacuna quanto a resultados de ensaios diretos para determinação de taxas de transmissão de vapor, como o recomendado pela E96/E96M (ASTM, 2016a).

Quanto à durabilidade e ao desempenho do sistema de vedação vertical como um todo, em termos de aderência entre suas camadas, Diamanti, Ormellese e Pedferri (2008) observaram que, apesar de coberturas superficiais aquosas contendo  $\text{TiO}_2$  aplicadas sobre argamassas terem possibilitado resultados de fotocatalise melhores em períodos iniciais quando comparadas à adição de anatase dentro da argamassa em forma de pó ou suspensão, o desempenho a longo prazo foi prejudicado em função do destacamento dessa camada. Por outro lado, na aplicação de uma suspensão fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  via spray em calcários por Munafò *et al.* (2014), não se constatou perda de aderência após ensaios de envelhecimento acelerado, considerando-se que a camada permaneceu contínua e homogênea após os ciclos aplicados; apesar disso, contudo, a capacidade autolimpante foi negativamente afetada após a simulação do

envelhecimento. Não foram encontrados estudos com relação à resistência de aderência superficial de argamassas com adição de  $\text{TiO}_2$ , conforme recomendado pela NBR 15258 (ABNT, 2021a).

VERSÃO PARCIAL

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, Cíntia Alves. **Concreto de cimento Portland branco estrutural: análise da adição de pigmentos quanto à resistência à compressão**. 2006. 84 f. Trabalho de Conclusão (Metrado Profissionalizante) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1501**: standard Test Method for Color Stability of Building Construction Sealants as Determined by Laboratory Accelerated Weathering Procedures. West Conshohocken: ASTM, 2019a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E96/E96M**: standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. West Conshohocken: ASTM, 2016a.
- AMETA, Rakshit; AMETA, Suresh C. **Photocatalysis. Principles and Applications**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- ARES, M.C. Zurita; GONZÁLEZ, E. Villa; GÓMEZ, A.I. Torres; FERNÁNDEZ, J.M. An easy method to estimate the concentration of mineral pigments in colored mortars. **Dyes and Pigments**, v. 101, p. 329-337, 2014. DOI: 10.1016/j.dyepig.2013.10.001.
- ASSAAD, Joseph J.; NASR, Dana; CHWAIFATY, Stephanie; TAWK, Tarek. Parametric study on polymer-modified pigmented cementitious overlays for colored applications. **Journal of Building Engineering**, v. 27, 101009, 2020. DOI: 10.1016/j.jobbe.2019.101009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7215**: cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8953**: concreto para fins estruturais – Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11768-3**: aditivos químicos para concreto de cimento Portland. Parte 3: Ensaios de caracterização. Rio de Janeiro: ABNT, 2019b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13276**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13278**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: ABNT, 2005a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13279**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2005b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13280**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro: ABNT, 2005c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13749**: revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14992**: A.R. – Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas – Requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 2003a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15258**: argamassa para revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência potencial de aderência à tração. Rio de Janeiro: ABNT, 2021a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15259**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade. Rio de Janeiro: ABNT, 2005d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15575-1**: edificações Habitacionais - Desempenho. Rio de Janeiro: ABNT, 2021b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15630**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16605**: cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16648**: argamassas inorgânicas decorativas para revestimento de edificações – Requisitos e métodos de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 2018a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16697**: cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16916**: agregado miúdo – Determinação da densidade e da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2021c.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 16972**: agregados – Determinação da massa unitária e do índice de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2021d.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 45**: agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 52**: agregados – Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 53**: agregado graúdo – Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2009b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 248**: agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003b.

ATTA-UR-REHMAN; KIM, Jun Hyeong; KIM, Hong Gi; QUDOOS, Abdul; RYOU, Jae-Suk. Effect of leaching on the hardened, microstructural and self-cleaning characteristics of titanium dioxide containing cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 207, p. 640-650, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.170.

AUSTRIA, Gabriela Cortes. **Argamassa autolimpante para revestimento de fachadas: o efeito das propriedades fotocatalíticas do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**. 2015. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BARAL, Aniruddha; SEN, Sushobhan; ROESLER, Jeffery R. Use phase assessment of photocatalytic cool pavements. **Journal of Cleaner Production**, v. 190, p. 722-728, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.04.155.

BAUER, Elton; PIAZZAROLLO, Carla Bozzi; DE SOUZA, Jéssica Siqueira; DOS SANTOS, Danilo Gonçalves. Relative importance of pathologies in the severity of facade degradation. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 5, n. 7, 2020. DOI: 10.1007/s41024-020-0072-6.

BENEDIX, Roland; DEHN, Frank; QUAAS, Jana; ORGASS, Marko. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. **Lacer**, n. 5, p. 157-168, 2000.

BRASIL. Objetivo 11 – Cidades e Comunidades Sustentáveis. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br/objetivo/objetivo?n=11>. Acesso em: 01 dez. 2021.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 206-1**: concrete – Part 1: Specification, performance, production and conformity. United Kingdom: BSI, 2000.

BUTCHER, Ginger. **Tour of the Electromagnetic Spectrum**, 1 ed. Washington: NASA, 2010.

CARASEK, Helena. Argamassas. In: ISAIA, Geraldo Cechella (ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. p. 885-936.

CARASEK, Helena; ARAÚJO, Renato Costa; CASCUDO, Oswaldo; ANGELIM, Renato. Parâmetros da areia que influenciam a consistência e a densidade de massa das argamassas de revestimento. **Revista Matéria**, v. 21, n. 3, p. 714-732, 2016. DOI: 10.1590/S1517-707620160003.0068.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.

CARVALHO, Vanessa Silveira Barreto; FREITAS, Edmilson Dias; MARTINS, Leila Droprinchinski; MARTINS, Jorge Alberto; MAZZOLI, Caroline Rosario; ANDRADE, Maria de Fátima. Air quality and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**, v. 47, p. 68-79, 2015. DOI: 10.1016/j.envsci.2014.11.001.

CASARIN, Roberta Picanço. **Análise da eficiência da ação autolimpante em diferentes tipos de acabamentos superficiais de argamassas com adição de TiO<sub>2</sub>**. 2019. 223 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

CASSAR, Luigi. Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air. **MRS Bulletin**, v. 29, n. 5, p. 328-331, 2004. DOI: 10.1557/mrs2004.99.

CHEN, Jun; POON, Chi-sun. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, n. 9, p. 1899-1906, 2009. DOI: 10.1016/j.buildenv.2009.01.002.

CHIN, Paul; ROBERTS, George W.; OLLIS, David F. Kinetic Modeling of Photocatalyzed Soot Oxidation on Titanium Dioxide Thin Films. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, N. 23, p. 7598-7604, 2007. DOI: 10.1021/ie070083t.

CORDIS. Photocatalytic innovative coverings applications for depollution assessment. **CORDIS**, 2005. Disponível em: <https://cordis.europa.eu/project/id/G1RD-CT-2001-00669/es>. Acesso em: 01 jan. 2020.

CORINALDESI, Valeria; MONOSI, Saveria; RUELLO, Maria Letizia. Influence of inorganic pigments' addition on the performance of coloured SCC. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 289-293, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.037.

DA FONSECA, Daniele Baltz. **Tintas e pigmentos no patrimônio urbano pelotense – um estudo dos materiais de pintura das fachadas do século XIX**. 2006. 159 f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

DAMAS, Ana Leonor; VEIGA, Maria do Rosário; FARIA, Paulina; SILVA, António Santos. Characterisation of old azulejos setting mortars: A contribution to the conservation of this type of coatings. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 128-139, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.103.

DANTAS, Sérgio Roberto Andrade; SERAFINI, Ramoel; ROMANO, Roberto Cesar de Oliveira; VITTORINO, Fúlvio; LOH, Kai. Influence of the nano TiO<sub>2</sub> dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 544-556, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.190.

DANTAS, Sérgio Roberto Andrade; ROMANO, Roberto Cesar de Oliveira; VITTORINO, Fúlvio; LOH, Kai. Effects of surface roughness and light scattering on the activation of TiO<sub>2</sub> on mortar photocatalytic process. **Construction and Building Materials**, v. 270, 121421, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121421.

DE ALBUQUERQUE, Diana Dayse Mariano. **Avaliação da influência do resíduo proveniente da produção do dióxido de titânio (MNR) nas propriedades das argamassas de revestimento e na sua capacidade fotocatalítica**. 2018. 152 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018.

DE ALBUQUERQUE, D. D. M.; ANDRADE NETO, J. S.; DE AMORIM JÚNIOR, N. S.; RIBEIRO, D. V. Propriedades das argamassas de revestimento contendo resíduo proveniente da produção do TiO<sub>2</sub> (MNR). **Cerâmica**, v. 65, p. 340-350, 2019. DOI: 10.1590/0366-69132019653752562.

DE LA ROSA, José M.; MILLER, Ana Z.; POZO-ANTONIO, J. Santiago; GONZÁLEZ-PÉREZ, José A.; JIMÉNEZ-MORILLO, Nicasio T.; DIONISIO, Amelia. Assessing the effects of UVA photocatalysis on soot-coated TiO<sub>2</sub>-containing mortars. **Science of the Total Environment**, v. 605-606, p. 147-157, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.127.

DIAMANTI, M. V.; DEL CURTO, B.; ORMELLESE, M.; PEDEFERRI, M.P. Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO<sub>2</sub>. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 167-174, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.04.038.

DIAMANTI, Maria Vittoria; LUONGO, N.; MASSARI, S.; LUPICA SPAGNOLO, S.; DANIOTTI, B. Durability of self-cleaning cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 280, 122442, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122442.

DIAMANTI, Maria Vittoria; ORMELLESE, Marco; PEDEFERRI, MariaPia. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. **Cement and Concrete Research**, v. 38, N. 11, p. 1349-1353, 2008. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.07.003.

DIAMANTI, Maria Vittoria; PAOLINI, Ricardo; ROSSINI, Marta; ASLAN, Aysegul Basak; ZINZI, Michele; POLI, Tiziana; PEDEFERRI, Maria Pia. Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 270-278, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.028.

DIAS, Letícia Almeida; CARASEK, Helena. Avaliação da permeabilidade e da absorção de água de revestimentos de argamassa pelo método do cachimbo. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, V SBTA, 2003, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ANTAC, 2003. p. 543-555.

DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, N. 5-8, p. 53-229, 2003. DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

DOS SANTOS, Juarez Fontana. **Relatório Técnico 36 – Perfil do titânio**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia, 2010.

DURMUS, Dorukalp. CIELAB color space boundaries under theoretical spectra and 99 test color samples. **COLOR Research and Application**, v. 56, p. 796-802, 2020. DOI: 10.1002/col.22521.



ENTE ITALIANO DI NORMAZIONE. **UNI 11259**: fotocatalisi - Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici - Metodo della rodamina. Milão: UNI, 2016.

ENTE ITALIANO DI UNIFICAZIONE. **UNI EN 15886**: metodi di prova – Mistura del colore delle superfícies. Milão: UNI, 2010.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRICNHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013. DOI: 10.1590/S0366-69132013000400020.

FERNANDES, Cristiane N.; FERREIRA, Ruan L. S.; BERNARDO, Ricardo D. S.; AVELINO, Francisco; BERTINI, Alexandre A. Using TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a SO<sub>2</sub> catalyst in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 257, 119542, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119542.

FLORES-COLEN, Inês; DE BRITO, Jorge. Renders. In: GONÇALVES, Maria Clara; MARGARIDO, Fernanda (ed.). **Materials for Construction and Civil Engineering**. 1 ed. Cham: Springer, 2015. p. 53-122.

FLORES-COLEN, Inês; DE BRITO, Jorge; DE FREITAS, Vasco P. Stains in facades' rendering – Diagnosis and maintenance techniques' classification. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 3, p. 211-221, 2008. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.08.023.

FOLLI, Andrea; PADE, Claus; HANSEN, Tommy Bæk; DE MARCO, Tiziana; MACPHEE, Donald E. TiO<sub>2</sub> photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 539-548, 2012. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.12.001.

FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1-21, 2000. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 750-760, 2006. DOI: 10.1016/j.crci.2005.02.055.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.009.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

GARSHASBI, Samira; SANTAMOURIS, Mat. Using advanced thermochromic technologies in the built environment: Recent development and potential to decrease the energy consumption and fight urban overheating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 191, p. 21-32, 2019. DOI: 10.1016/j.solmat.2018.10.023.

GEISS, Otmar; CACHO, Carmen; BARRERO-MORENO, Josefa; KOTZIAS, Dimitrios. Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls. **Building and Environment**, v. 48, p. 107-112, 2012. DOI: 10.1016/j.buildenv.2011.08.021.

GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, J.F.; TAŞCI, B.; FERNÁNDEZ, J.M.; NAVARRO-BLASCO, Í.; ALVAREZ, J.I. Improvement of the depolluting and self-cleaning abilities of air lime mortars with dispersing admixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, 126069, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126069.

GUERRA, Fernanda Lamego. **Avaliação da eficiência de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no controle do crescimento de fungos filamentosos deteriorogênicos em argamassas históricas**. 2018. 187 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Construção e Infraestrutura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

GUO, Ming-Zhi; POON, Chi-Sun. Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO<sub>2</sub>. **Building and Environment**, v. 70, p. 102-109, 2013. DOI: 10.1016/j.buildenv.2013.08.017.

HABA, Bourhaneddine; AGOUDJIL, Boudjemaa; BOUDENNE, Abderrahim; BENZARTI, Karim. Hygric properties and thermal conductivity of a new insulation material for building based on date palm concrete. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 963-971, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.025.

HAMIDI, Fatemeh; ASLANI, Farhad. TiO<sub>2</sub>-based Photocatalytic Cementitious Composites: Materials, Properties, Influential Parameters, and Assessment Techniques. **Nanomaterials**, v. 9, n. 10, 1444, 2019. DOI: 10.3390/nano9101444.

HANUS, Monica J.; HARRIS, Andrew T. Nanotechnology innovations for the construction industry. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 7, p. 1056-1102, 2013. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.04.001.

HATAMI, L.; JAMSHIDI, M. Influence of Pigment Content and Cement Type on Appearance and Performance of Colored Self-Compacting Mortars (C-SCMs). **Int J Civ Eng**, v. 15, p. 727-736, 2017. DOI: 10.1007/s40999-017-0170-2.

HATAMI, L.; JAMSHIDI, M. Effects of type and duration of pigment milling on mechanical and colorimetric properties of colored self compacting mortars (CSCM). **Journal of Building Engineering**, v. 35, 102006, 2021. DOI: 10.1016/j.job.2020.102006.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Arquivos Climáticos INMET 2016**, LABEEE – Laboratório de Eficiência Energética em Edificações. INMET, 2016. <https://labeee.ufsc.br/downloads/arquivos-climaticos/inmet2016>. Acesso em: 30 jun. 2020.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Banco de Dados Meteorológicos do INMET (BDMEP) – Tabelas de Dados das Estações – Estação Porto Alegre A801**. INMET, 2021. <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/A001#>. Acesso em: 06 nov. 2021

INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE. **NP EN 12390-3**: ensaios do betão endurecido. Parte 3: Resistência à compressão de provetes. Caparica: IPQ, 2009.

INTERNATIONAL COUNCIL ON MONUMENTS AND SITES – INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMITTEE FOR STONE. **Illustrated glossary on stone deterioration patterns**. Champigny/Marne: ICOMOS-ISCS, 2008.

ISAIA, G.C.; GASTALDINI, A.L.G.; MORAES, R. Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 69-76, 2003. DOI: 10.1016/S0958-9465(01)00057-9.

IZAGUIRRE, A.; LANAS, J.; ÁLVAREZ, J.I. Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 1095-1104, 2009. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.07.026.

JANG, Hong-seok; KANG, Hye-seon; SO, Seung-young. Color Expression Characteristics and Physical Properties of Colored Mortar using Ground Granulated Blast Furnace Slag and White Portland Cement. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 18, n. 4, p. 1125-1132, 2014. DOI: 10.1007/s12205-014-0452-z.

JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, M. Quantification of hydroxyl radicals on cementitious materials by fluorescence spectrophotometry as a method to assess the photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 108-115, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.04.011.

KARLESSI, T.; SANTAMOURIS, M.; APOSTOLAKIS, K.; SYNNEFA, A.; LIVADA, I. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures. **Solar Energy**, v. 83, p. 538-551, 2009. DOI: 10.1016/j.solener.2008.10.005.

KHANNYRA, S.; MOSQUERA, M. J.; ADDOU, M.; GIL, M. L. A. Cu-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance. **Construction and Building Materials**, v. 313, 125419, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125419.

KIM, Seonhyeok; SEO, Joonho; YOON, H. N.; LEE, H.K. Exploration of effects of CO<sub>2</sub> exposure on the NO<sub>x</sub>-removal performance of TiO<sub>2</sub>-incorporated Portland cement evaluated via microstructural and morphological investigation. **Journal of Building Engineering**, v. 45, 103609, 2022. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.103609.

KLEBER, Davi Henrique. **Análise do desempenho de sistemas de vedação vertical externo com diferentes tipos de argamassa, através de simulação higrótérmica para a cidade de Porto Alegre**. 2018. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

KRISHNAN, Padmaja; ZHANG, Min-Hong; YU, Liya; FENG, Huajun. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO<sub>2</sub>-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309-316, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.009.

KUMAR, Rakesh; BHATTACHARKEE, B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 155-164, 2003. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00942-0.

LAPLAZA, A.; JIMENEZ-RELINQUE, E.; CAMPOS, J.; CASTELLOTE, M. Photocatalytic behavior of colored mortars containing TiO<sub>2</sub> and iron oxide based pigments. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 300-310, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.146.

ŁAŻNIEWSKA-PIEKARCZYK, Beata; SZWABOWSKI, Janusz. The Influence of the type of anti-foaming admixture and superplasticizer on the properties of self-compacting mortar and concrete. **Journal of Civil Engineering and Management**, v. 18, n. 3, p. 408-415, 2012. DOI: 10.3846/13923730.2012.698908.

LEE, Hyun-Soo; LEE, Jae-Yong; YU, Myoung-Youl. Influence of iron oxide pigments on the properties of concrete interlocking blocks. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 11, p. 1889-1896, 2003. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00209-6.

LEE, Hyun-Soo; LEE, Jae-Yong; YU, Myoung-Youl. Influence of inorganic pigments on the fluidity of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 703-710, 2005. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.06.010.

LETTIERI, M.; COLANGIULI, D.; MASIERI, M.; CALIA, A. Field performances of nanosized TiO<sub>2</sub> coated limestone for a self-cleaning building surface in an urban environment. **Building and Environment**, v. 147, p. 506-516, 2019. DOI: 10.1016/j.buildenv.2018.10.037.

LI, V. C. Engineered Cementitious Composites (ECC). *In*: LI, Victor C. **Multi-functional Engineered Cementitious Composites**. Springer, Berlin, p. 371-411, 2019.

LI, Zhengtong; MING, Tingzhen; LIU, Shurong; PENG, Chong; DE RICHTER, Renaud; LI, Wei; ZHANG, Hao; WEN, Chih-Yung. Review on pollutant dispersion in urban areas-part A: Effects of mechanical factors and urban morphology. **Building and Environment**, v. 190, 107534, 2021. DOI: 10.1016/j.buildenv.2020.107534.

LIBERA, Joseph A.; ELAM, Jeffrey W.; SATHER, Norman F.; RAJH, Tijana; DIMITRIJEVIC, Nada M. Iron(III)-oxo Centers on TiO<sub>2</sub> for Visible-Light Photocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 2, p. 409-413, 2010. DOI: 10.1021/cm902825c.

LIN, Xiuju; PANG, Hao; WEI, Daidong; LU, Mangeng; LIAO, Bing. Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 630, 127207, 2021. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127207.

LÓPEZ, Anahí; GUZMÁN, Gastón Alejandro; DI SARLI, Alejandro Ramón. Color stability in mortars and concretes. Part 1: Study on architectural mortars. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 617-622, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.133.

LÓPEZ, A.; TOBES, J.M.; GIACCIO, G.; ZERBINO, R. Advantages of mortar-based design for coloured self-compacting concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, n. 10, p. 754-761, 2009. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2009.07.005.

LÓPEZ, Anahí; TOBES, Juan M.; TORRIJOS, María C.; BARRAGÁN, Bryan E.; GIACCIO, Graciela; ZERBINO, Raúl. Effect of pigments on the rheological properties of mortars for self-compacting concrete. *In*: RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, 5, 2007, Bélgica. **Anais [...]**. Ghent: RILEM, 2007. p. 309-314.

LOTHENBACH, Barbara; DURDZIŃSKI, Pawel; DE WEERDT, Klaartje. Thermogravimetric analysis. *In: SCRIVENER, Karen; SNELLINGS, Ruben; LOTHENBACH, Barbara (ed.). A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton: CRC PRESS - TAYLOR & FRANCIS GROUP, 2016. p. 177-211.

MARANHÃO, Flávio Leal. **Método para redução de mancha nas vedações externas de edifícios**. 2009. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MARKOWSKA-SZCZUPAK, Agata; WANG, Kunlei; ROKICKA, Paulina; ENDO, Maya; WEI, Zhishun; OHTANI, Bunsho; MORAWSKI, Antoni W.; KOWALSKA, Ewa. The effect of anatase and rutile crystallites isolated from titânia P25 photocatalyst on growth of selected mould fungi. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 151, p. 54-62, 2015. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2015.07.002.

MAURY-RAMIREZ, Anibal; DE BELIE, Nele. Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis to Cementitious Materials for Self-Cleaning Purposes. *In: OHAMA, Yoshihiko; VAN GEMERT, Dionys (ed.). Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. RILEM, 2011. p. 11-15.

MAURY-RAMIREZ, Anibal; DEMEESTERE, Kristof; DE BELIE, Nele. Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticle coatings applied on autoclaved aerated concrete: Effect of weathering on coating physical characteristics and gaseous toluene removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211-212, p. 218-225, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.12.037.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J .M. Microestrutura do Concreto. *In: HASPARYK, Nicole Pagan (ed.). Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. 3 ed. São Paulo: IBRACON, 2008. p. 26-48.

MENEZES, A.; GOMES, M. Glória; FLORES-COLEN, I. In-situ assessment of physical performance and degradation analysis of rendering walls. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 283-292, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.11.039.

MERTEN, Henrique Oliveira; SILVA, Matheus Borges; CALDAS, Lucas Rosse; SPOSTO, Rosa Maria. Compostos orgânicos voláteis de tintas imobiliárias e certificações ambientais: estudo de caso para subsolos. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 13, n. 1, p. 128-132, 2017. DOI: 10.5216/reec.v13i1.41988.

MILLS, Andrew; WANG, Jishun; LEE, Soo-Keun; SIMONSEN, Morten. An intelligence ink for photocatalytic films. **Chemical Communications**, n. 21, p. 2721-2723, 2005. DOI: 10.1039/B501131K.

MILLS, Andrew; HEPBURN, James; HAZAFY, David; O'ROURKE, Christopher; WELLS, Nathan; KRYSA, Josef; BAUDYS, Michal; ZLAMAL, Martin; BARTKOVA, Hana; Hill, Claire E.; WINN, Kim R.; SIMONSEN, Morten E.; SØGAARD, Erik G.; BANERJEE, Swagata; FAGAN, Rachel; PILLAI, Suresh C. Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 290, p. 63-71, 2014. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2014.06.007.

MILLS, Andrew; WELLS, Nathan. Reductive photocatalysis and smart inks. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2849-2864, 2015. DOI: 10.1039/c4cs00279b.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; SAN MARTIN, I.; CARNICER, A. Roles of different intermediate active species in the mineralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, n. 1-2, p. 242-249, 2011. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.05.034.

MORO, Carlos; FRANCIOSO, Vito; SCHRAGER, Molly; VELAY-LIZANCOS, Mirian. TiO<sub>2</sub> nanoparticles influence on the environmental performance of natural and recycled mortars: A life cycle assessment. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 84, 106430, 2020. DOI: 10.1016/j.eiar.2020.106430.

MORO, Carlos; EL FIL, Hala; FRANCIOSO, Vito; VELAY-LIZANCOS, Mirian. Influence of water-to-binder ratio on the optimum percentage of nano-TiO<sub>2</sub> addition in terms of compressive strength of mortars: A laboratory and virtual experimental study based on ANN model. **Construction and Building Materials**, v. 267, 120960, 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120960.

MOZIA, S. On photocatalytic membrane reactors in water and wastewater treatment and organic synthesis. **Copernican Letters**, v. 6, p. 17-23, 2015. DOI: 10.1039/b501131k.

MUNAFÒ, Placido; GOFFREDO, Giovanni Battista; QUAGLIARINI, Enrico. TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 201-218, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.083.

MUNAFÒ, Placido; QUAGLIARINI, Enrico; GOFFREDO, Giovanni Battista; BONDIOLI, Federica; LICCIULLI, Antonio. Durability of nano-engineered TiO<sub>2</sub> self-cleaning treatments on limestone. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 218-231, 2014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.112.

NATH, Ranjit K.; ZAIN, M. F. M.; JAMIL, M. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1184-1194, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.018.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química- Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1997. DOI: 10.1590/S0100-40421998000100011.

PASSUELO, Alexandra. **Análise de parâmetros influentes na cromaticidade e no comportamento mecânico de concretos à base de cimento branco**. 2004. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

PEDROLLO, Vinícius Forcellini Roman. **Avaliação da eficiência da autolimpeza de argamassa de revestimento com adição de TiO<sub>2</sub>**. 2018. 119 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

PEI, Chun; ZHU, Ji-Hua; XING, Feng. Photocatalytic property of cement mortars coated with graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized via sol-gel assisted electrospray method. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 123590, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123590.

PEREIRA, Clara; SILVA, Ana; DE BRITO, Jorge; SILVESTRE, José D. Urgency of repair of building elements: Prediction and influencing factors in façade renders. **Construction and Building Materials**, v. 249, 118743, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118743.

PÉREZ-NICOLÁS, M.; PLANK, J.; RUIZ-IZURIAGA, D.; NAVARRO-BLASCO, I.; FERNÁNDEZ, J. M.; ALVAREZ, J. I. Photocatalytically active coatings for cement and air lime mortars: Enhancement of the activity by incorporation of superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 162, p. 628-648, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.087.

PIOVESAN, Angela Zamboni. **Estudo sobre a influência da adição de pigmentos em propriedades de durabilidade e na cromacidade do concreto de cimento Portland branco**. 2009. 155 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

POZO-ANTONIO, J. S.; DIONISIO, A. Physical-mechanical properties of mortars with addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 261-272, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.05.040.

QING, Xiaolong; YUAN, Le; WANG, Can; BI, Mei; WANG, Yaqin; WENG, Xiaolong. Structural and visible-near infrared optical properties of (Fe, Mo)-co-doped TiO<sub>2</sub> for colored cool pigments. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 826, 153946, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153946.

QUAGLIARINI, Enrico; BONDIOLI, Federica; GOFFREDO, Giovanni B.; LICCIULLI, Antonio; MUNAFÒ, Placido. Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO<sub>2</sub>-based coatings on travertine. **Journal of Cultural Heritage**, v. 13, n. 2, p. 204-209, 2012. DOI: 10.1016/j.culher.2011.10.002.

QUEIROZ FILHO, Adhelbar de A.; AMORIM NETO, Antônio Alves. Titânio. *In*: AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. DALLA COSTA, Marina Marques; MEDEIROS, Karina Andrade; LIMA, Thiers Muniz. **Sumário Mineral 2017**. Brasília, DF: Agência Nacional de Mineração, 2019.

RAO, S.; DA SILVA, Pedro Raposeiro; DE BRITO, Jorge. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>). **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 508-517, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.049.

RIAZ, Shahina; PARK, Soo-Jin. An overview of TiO<sub>2</sub>-based photocatalytic membrane reactors for water and wastewater treatments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 84, p. 23-41, 2020. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.12.021.

RORIZ, Maurício. **Arquivos Climáticos de Municípios Brasileiros**. São Carlos, 2012: Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Grupo de Trabalho sobre Conforto e Eficiência Energética de Edificações.

SADEGHI-NIARAKI, Somayeh; GHASEMI, Behrooz; HABIBOLAHZADEH, Ali; GHASEMI, Ebrahim; GHAHARI, Mehdi. Nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@TiO<sub>2</sub> pigments with improved NIR reflectance and photocatalytic ability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 235, 121769, 2019. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121769.

SADEGHI-NIARAKI, Somayeh; GHASEMI, Behrooz; HABIBOLAHZADEH, Ali; GHASEMI, Ebrahim; GHAHARI, Mehdi. Cool and photocatalytic reddish-brown nanostructured Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> pigments. **Materials Science and Engineering: B**, v. 262, 114752, 2020. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114752.

SAKAI, Nobuyuki; FUJISHIMA, Akira; WATANABE, Toshiya; HASHIMOTO, Kazuhito. Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO<sub>2</sub> Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 3023-3026, 2001. DOI: 10.1021/jp003212r.

SALOMÃO, Maria Cláudia de Freitas. **Estudo da estrutura das argamassas de revestimento e sua influência nas propriedades de transporte de água**. 2016. 248 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SANTAMOURIS, M. Regulating the damaged thermostat of the cities – Status, impacts and mitigation challenges. **Energy and Buildings**, v. 91, p. 43-56, 2015. DOI: 10.1016/j.enbuild.2015.01.027.

SAPIÑA, M.; JIMENEZ-RELINQUE, E.; CASTELLOTE, M. Controlling the Levels of Airborne Pollen: Can Heterogeneous Photocatalysis Help? **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 11711-11716, 2013. DOI: 10.1021/es402467x.

SASSONI, Enrico; D'AMEN, Eros; ROVERI, Norberto; SCHERER, Geroge W.; FRANZONI, Elisa. Durable Self-Cleaning Coatings for Architectural Surfaces by Incorporation of TiO<sub>2</sub> Nano-Particles into Hydroxyapatite Films. **Materials**, v. 11, n. 2, 177, 2018. DOI: 10.3390/ma11020177.

SMITS, Marianne; CHAN, Chun kit; TYTGAT, Tom; CRAEYE, Bart; COSTARRAMONE, Nathalie; LACOMBE, Sylvie; LENAERTS, Silvia. Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411-418, 2013. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.089.

STATSOFT, Inc. STATISTICA (sistema de software de análise de dados), versão 7, 2004. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).

TREVISÓ, João Pedro Marins. **Avaliação da eficiência de autolimpeza em argamassas e pastas contendo TiO<sub>2</sub> expostas ao microclima urbano**. 2016. 202 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

UEMOTO, Kai Loh; IKEMATSU, Paula; AGOPYAN, Vahan. Impacto ambiental das tintas imobiliárias. In: SATTNER, Miguel Aloysio; PEREIRA, Fernando Oscar Ruttkay (ed.). **Construção e meio ambiente**. Coletânea Habitare, v. 7. Porto Alegre: ANTAC, 2006. p. 58-95.

UNITED NATIONS. Sustainable cities and human settlements. **Sustainable Development Goals Knowledge Platform**. Disponível em: <https://sustainabledevelopment.un.org/topics/sustainablecities>. Acesso em: 01 dez. 2021.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2021**. Virginia: U.S. Geological Survey, 2021. 200 p.



VEIGA, Maria do Rosário da Silva. **Comportamento de argamassas de revestimento de paredes. Contribuição para o estudo da sua resistência à fendilhação.** 1998. 522 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 1998.

WANG, Zeyan; LIU, Yuanyuan; HUANG, Baibiao; LOU, Zaizhu; WANG, Gang; ZHANG, Xiaoyang; QIN, Xiaoyan. Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 7, p. 2758-2774, 2014. DOI: 10.1039/C3CP53817F.

WU, Wei; JIANG, Changzhong; ROY, Vellaisamy A. L. Recent progress in magnetic iron oxide-semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 28-58, 2015. DOI: 10.1039/C4NR04244A.

WUFI® Pro 6.5. **Manual do Software.** Holzkirchen: Fraunhofer Institute for Building Physics IBP, 2021.

XU, Xiaoling; DUAN, Xing; YI, Zhigang; ZHOU, Zuowan; FAN, Ximei; WANG, Yong. Photocatalytic production of superoxide ion in the aqueous suspensions of two kinds of ZnO under simulated solar light. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 3, p. 169-172, 2010. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.09.006.

YILDIZEL, Sadık; KAPLAN, Gökhan; ÖZTÜRK, Ali Uğur. Cost Optimization of Mortars Containing Different Pigments and Their Freeze-Thaw Resistance Properties. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 5346213, 2016. DOI: 10.1155/2016/5346213.

ZANROSSO, Crissiê Dossin. **Avaliação da aplicação de ácidos policarboxílicos como ligantes na imobilização de dióxido de titânio em tecidos de algodão.** 2016. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

ZHAO, Aiqin; YANG, Jinglei; YANG, En-Hua. Self-cleaning engineered cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 64, p. 74-83, 2015. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.09.007.

ZUENA, Martina; RUGGIERO, Ludovica; DELLA VENTURA, Giancarlo; BEMPORAD, Edoardo; RICCI, Maria Antonietta; SODO, Armida. Effectiveness and Compatibility of Nanoparticle Based Multifunctional Coatings on Natural and Man-Made Stones. **Coatings**, v. 11, 480, 2021. DOI: 10.3390/coatings11040480.