

## Argamassas fotocatalíticas: Influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza



Nuno A. M. Azevedo  
Dep. Eng<sup>a</sup> Civil - U.Minho  
Portugal  
nuno.maia.azevedo@gmail.com



J.L. Barroso de Aguiar  
Dep. Eng<sup>a</sup> Civil – U.Minho  
Portugal  
aguiar@civil.uminho.pt



F. Pacheco Torgal  
C-TAC – U.Minho  
Portugal  
torgal@civil.uminho.pt

**Resumo:** O presente artigo apresentam-se resultados relativos ao estudo conjunto de diversos parâmetros na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza de argamassas fotocatalíticas. Os resultados obtidos mostram que a fim de manter a mesma consistência em todas as argamassas se torna necessário aumentar a razão w/b com a percentagem de TiO<sub>2</sub> o que se traduz numa redução acentuada da resistência mecânica das argamassas. Os resultados mostram ainda que as composições com 2% de TiO<sub>2</sub> são as que apresentam uma maior capacidade de auto-limpeza.

**Palavras-chave:** Argamassas fotocatalíticas; cimento Portland; cal aérea; capacidade de auto-limpeza

### 1. INTRODUÇÃO

A capacidade fotocatalítica de materiais semi-condutores apresenta um elevado potencial para induzir importantes inovações nos materiais de construção. Entre estes merecem destaque o TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> e o CdSe [1]. O TiO<sub>2</sub> é no entanto o mais utilizado devido à sua estabilidade e baixo nível de toxicidade [2]. O TiO<sub>2</sub> pode cristalizar sob três formas: rutilo, anatase e brooquite. A primeira é mais estável em termos termodinâmicos e também mais disponível (sendo o 9<sup>o</sup> mais abundante elemento da crosta terrestre) e é correntemente utilizada para aplicações de pigmentação. Já as outras variedades são meta-estáveis podendo ser transformadas em rutilo por tratamento térmico.

O TiO<sub>2</sub> é um material semi-condutor com capacidades fotocatalíticas pelo que durante o processo de absorção dos raios ultravioletas da luz solar (320-400nm), conjuntamente com a presença de moléculas de água [3], leva à formação de substâncias que possuem um

forte poder oxidante (radicais hidróxilos (OH) e iões superóxidos (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Estas vão reagir com a sujidade ou com outros compostos orgânicos e inorgânicos provocando a sua dissociação e assim contribuindo para a sua desintegração. A este efeito oxidante junta-se o facto do dióxido de titânio quando sujeito à radiação ultravioleta reduzir o ângulo de atrito interno da água tornando a superfície do material hidrofílica, o que contribui para o aumento do efeito auto-limpante.

Segundo Fujishima *et al.* [4] as potencialidades associadas à fotocatalise estão bem patentes no número de citações de um artigo publicado na revista Nature em 1972 sobre este tema e também no elevado número de artigos científicos relacionados com investigações nesta área, cujo número cresceu de forma exponencial. Tendo em conta os custos de limpeza dos edifícios somente devido aos graffiti (só na cidade de Los Angeles pode ultrapassar 100 milhões de euros/ano [5]), facilmente se percebe o potencial associado somente a esta aplicação. Embora conhecidas desde a década de 60 [6], as capacidades de auto-limpeza dos materiais com propriedades fotocatalíticas só recentemente começaram a ser aproveitadas [7] tendo sido patenteados blocos de pavimento, usualmente conhecidos por pavês, com capacidade de auto-limpeza [8]. A utilização de um betão com capacidades de auto-limpeza teve lugar pela primeira vez na Igreja “Dives in Misericórdia”, projectada pelo Arq<sup>o</sup> Richard Meyer e inaugurada em Roma no ano de 2003, a qual é composta por várias “velas”, constituídas por sua vez, por 346 blocos em betão à vista, feito com cimento branco e TiO<sub>2</sub> (ligante 380 kg/m<sup>3</sup> e A/L=0,38) pré-fabricados e pós-tensionados [9].

Observações levadas a cabo 6 anos após a sua construção revelam apenas ligeiras diferenças entre a cor branca dos betões a nível interior e exterior [10]. Diamanti *et al.* [11] estudaram o desempenho de argamassas com dióxido de titânio referindo a obtenção de reduções do ângulo de atrito interno da água nalguns casos de 80%. Ruot *et al.* [12] obtiveram resultados que apontam para o facto do comportamento ser bastante diferente caso se utilize uma argamassa ou um cimento. Aumentando a percentagem de TiO<sub>2</sub> em pastas de cimento acima de 1% leva a um aumento proporcional na capacidade fotocatalítica, já o mesmo não sucedendo quando se utilizam argamassas, nas quais os aumentos da percentagem de TiO<sub>2</sub> se traduzem em acréscimos praticamente residuais na capacidade fotocatalítica. Para estes autores explicação fica a dever-se ao facto de muitas partículas de TiO<sub>2</sub> ficarem fora do alcance da radiação UV. Vários autores [12, 13] utilizaram ensaios de descoloração de rodamina para avaliar a eficácia da oxidação fotocatalítica, contudo torna-se necessário estudar a capacidade de auto-limpeza de argamassas fotocatalíticas quando se utilizam sprays de tinta tradicionalmente utilizados na execução dos graffiti. Por outro lado as investigações sobre as argamassas contendo TiO<sub>2</sub> focam-se na reacção fotocatalítica e descuram as propriedades mecânicas e físicas das mesmas argamassas. Isto significa que se torna necessário investigar de que forma a composição das argamassas fotocatalíticas influencia a sua resistência mecânica e capacidade de auto-limpeza.

## **2. PROGRAMA EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiais, composição e fabrico das argamassas**

No fabrico das argamassas utilizou-se uma areia de origem fluvial com um módulo de finura de 3.24. Utilizou-se ainda cimento branco Portland pertence à classe CEM II/B-L 32,5R e uma cal aérea hidratada (Lusical H100) com uma densidade aparente de 0.46

g/cm<sup>3</sup>. O TiO<sub>2</sub> é do tipo P25, sendo comercializado pela Evonik Degussa. Este material é composto por partículas com 21nm e uma superfície específica de 50 m<sup>2</sup>/g. Foram estudadas quatro composições com dois traços (1:3 e 1:4). Duas das composições contêm cimento Portland como único ligante e as outras duas contêm cimento Portland e cal hidratada em igual proporção. Para cada uma das quatro composições atrás referidas, foram executadas argamassas nas quais se fez variar a percentagem de dióxido de titânio-TiO<sub>2</sub> (0%, 2%, 4% e 6%). A quantidade de água utilizada em cada composição foi a necessária para que todas as argamassas apresentassem idêntica consistência, medida através do ensaio de espalhamento (Quadro 1). Os resultados mostram que a quantidade de água aumenta com a percentagem de TiO<sub>2</sub> originando argamassas com porosidade crescente.

Quadro 1 – Composição das argamassas para idêntica consistência

Composição	Cimento (g)	Cal (g)	Areia (g)	TiO <sub>2</sub> (g)	Água (g)	A/L	Espalh. (mm)
Cimento:areia (1:3)	338.8	-	1296.8	-	263.6	0.78	166.0
			1270.9	25.5	299.3	0.88	160.0
			1244.9	51.9	340.2	1.00	160.0
			1219.0	77.8	414.4	1.22	162.0
Cimento:areia (1:4)	279.4	-	1426.2	-	271.2	0.97	164.0
			1397.6	28.6	330.8	1.18	162.0
			1369.2	57.7	387.4	1.39	160.0
			1340.6	85.6	456.0	1.63	160.0
Cim.+cal:areia (1:3)	170.3	170.3	1303.7	-	327.1	0.96	161.0
			1277.6	26.1	360.0	1.06	162.0
			1251.5	52.1	421.6	1.24	162.0
			1225.5	78.2	482.4	1.42	162.0
Cim.+cal:areia (1:4)	140.4	140.4	1432.4	-	329.8	1.17	160.0
			1403.8	28.6	377.0	1.34	161.0
			1375.1	57.3	433.2	1.54	160.0
			1346.5	85.9	494.8	1.76	160.0

## 2.2 Técnicas Experimentais

### 2.2.1 Consistência

A avaliação da consistência das argamassas em estudo foi determinada de acordo com os procedimentos preconizados na norma EN 1015-3:2004 [14]. O ensaio de espalhamento é realizado imediatamente após a produção da amassadura. Este ensaio teve como finalidade determinar qual a quantidade de água a adicionar a cada composição em estudo garantindo a trabalhabilidade da argamassa e simultaneamente evitar o excesso de água em cada composição.

### 2.2.2 Resistência à compressão e à flexão

A resistência à compressão e à flexão foi determinada de acordo com o preconizado na norma EN 1015-11:1999 [15]. Os ensaios para a determinação da resistência à flexão e compressão foram executados em provetes de 40×40×160 mm<sup>3</sup> com 28 dias de cura. Os valores obtidos de resistência à flexão resultam da média dos valores de três provetes e a resistência à compressão resulta da média dos valores obtidos em seis provetes.

### 2.2.3 Capacidade de auto-limpeza

No ensaio de auto-limpeza foram utilizados provetes de argamassa com  $200 \times 200 \times 10$  mm<sup>3</sup>. Os mesmos foram pintados utilizando uma tinta de spray correntemente utilizada na execução de grafitti. Após a pintura os provetes estiveram expostos ao ar durante dois dias até a tinta ficar completamente seca. Em seguida os mesmos foram colocados na posição horizontal durante 30 dias, dentro de uma caixa tendo no topo 4 lâmpadas TL-D 18W-BLB SLV, Philips (Figura 1).

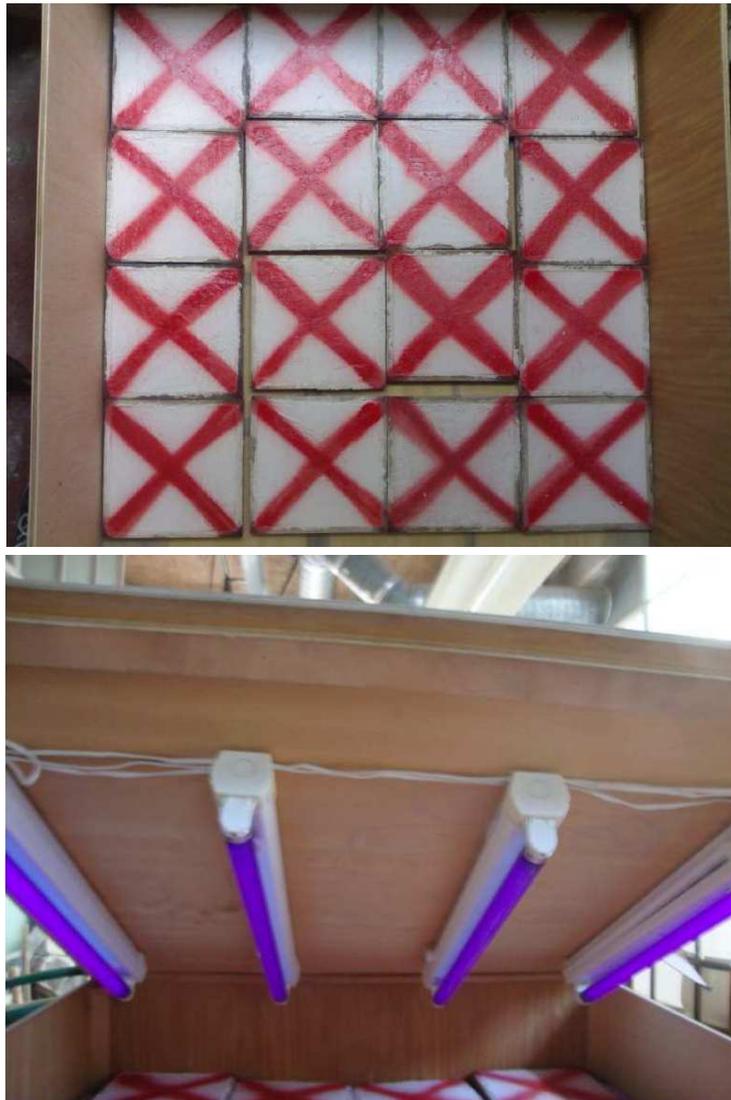


Figura 1- Avaliação da capacidade de auto-limpeza das argamassas:  
a) Provetes no interior da caixa; b) Vista das lâmpadas responsáveis pela radiação UV

O comprimento de onda das lâmpadas varia entre 300nm a 400nm com um máximo em 365nm (Figura 2).

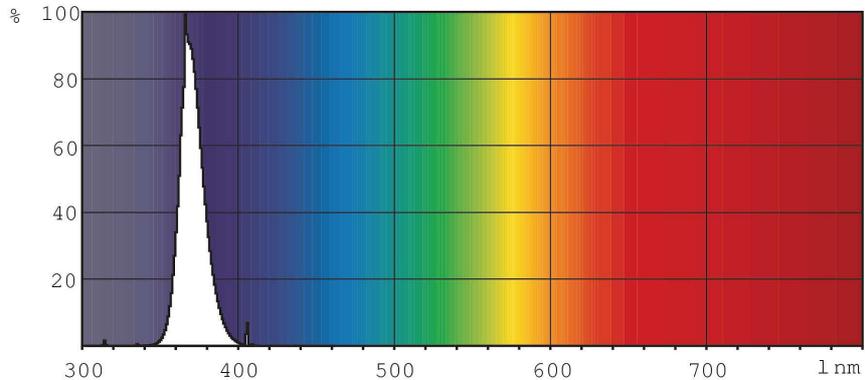


Figura 2 – Comprimento de onda das lâmpadas TL-D 18W-BLB SLV

A distância entre a superfície das argamassas e a lâmpada foi de 19cm nos primeiros 20 dias e 8 cm nos restantes 10 dias. Os provetes foram aspergidos com água uma vez por semana para simular a acção da chuva. A avaliação da descoloração da tinta foi levada a cabo com a ajuda de um teste de colorimetria.

### 3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 3.1 Resistência à compressão e à flexão

A Figura 3 apresenta a resistência à compressão das argamassas. Os resultados mostram que o aumento de água associado ao aumento da percentagem de  $\text{TiO}_2$  se traduz em reduções substanciais da resistência à compressão.

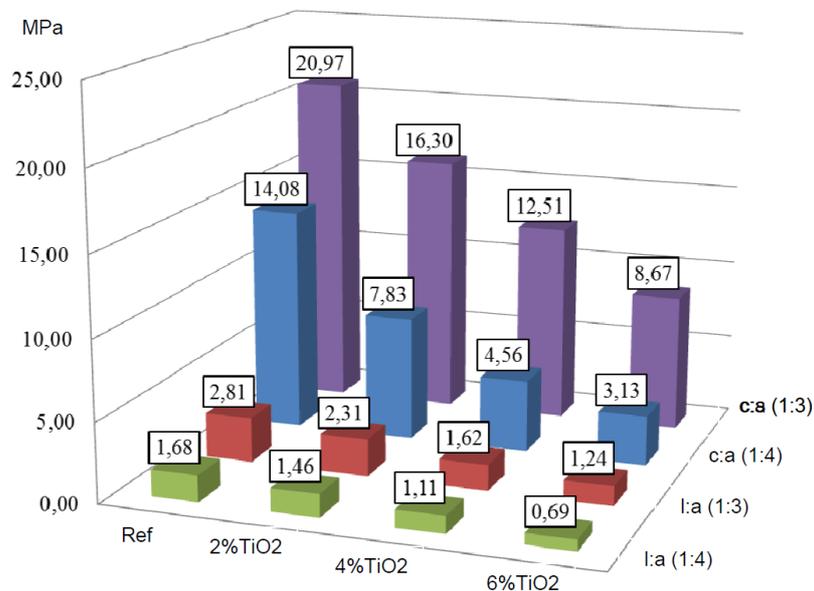


Figura 3 – Resistência à compressão das argamassas

Outros autores observaram um aumento da resistência à compressão com o aumento da percentagem de  $TiO_2$  [16], no entanto os mesmos não compararam argamassas com a mesma consistência. É evidente que as partículas de  $TiO_2$  serão responsáveis por um determinado efeito de filler, contudo o aumento da água necessária para manter a mesma consistência determina de forma preponderante a redução da resistência à compressão. O Quadro 2 apresenta a classificação de cada composição de acordo com a sua resistência de acordo com a NP EN 998-1 [17].

Quadro 2 - Classificação das argamassas de acordo com a NP EN 998-1

Composição	$TiO_2$ (%)	Categoria
Cimento:areia (1:3)	-	IV
	2	IV
	4	IV
	6	IV
Cimento:areia (1:4)	-	IV
	2	IV
	4	II e III
	6	II
Cim.+cal:areia (1:3)	-	II
	2	I e II
	4	I
	6	I
Cim.+cal:areia (1:4)	-	I
	2	I
	4	I
	6	I

A Figura 4 apresenta a resistência à flexão. Os resultados permitem considerações similares em termos da redução da resistência com o aumento da percentagem de  $TiO_2$  às já produzidas para a resistência à compressão.

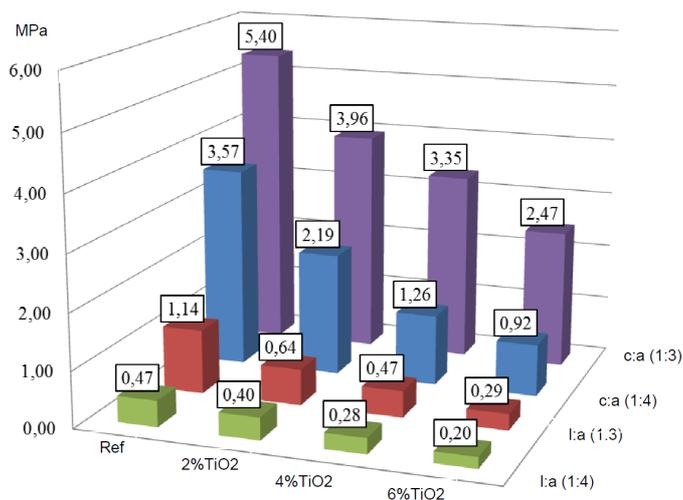


Figura 4 – Resistência à flexão das argamassas

Nenhuma das composições contendo cal aérea e cimento cumpre o requisito mínimo de resistência à flexão de 0.7MPa para argamassas de reabilitação [18,19], o que significa que se tornam necessárias novas investigações nesta área capazes ultrapassar esta limitação.

### 3.2 Auto-limpeza

No Quadro 3 apresentam-se os resultados relativos à descoloração da tinta. Estes tornam evidente que as argamassas com 2% de  $TiO_2$  são as mais efectivas em termos da capacidade de auto-limpeza, o que confirma resultados de investigações anteriores [20]. A composição com cimento e cal ao traço 1:3 e 2%  $TiO_2$  foi a que apresentou o melhor resultado entre todas as composições analisadas. Nas argamassas contendo cimento e cal há uma redução da capacidade de auto-limpeza com o aumento da quantidade de agregados, contudo nas argamassas em que o cimento é o único ligante parece suceder precisamente o inverso. Os resultados permitem inferir que a capacidade de auto-limpeza das argamassas estudadas depende menos da percentagem de  $TiO_2$  mas mais de condições específicas que estão relacionadas com a porosidade das mesmas.

Quadro 3 – Descoloração da tinta em função da percentagem de  $TiO_2$  e da razão A/L

Composição	$TiO_2$ (%)	A/L	Descoloração (%)
Cimento:areia (1:3)	-	0.78	0
	2	0.88	2.09
	4	1.00	1.40
	6	1.22	0.25
Cimento:areia (1:4)	-	0.97	0
	2	1.18	3.22
	4	1.39	2.28
	6	1.63	0.47
Cim.+cal:areia (1:3)	-	0.96	0.46
	2	1.06	4.32
	4	1.24	2.86
	6	1.42	2.30
Cim.+cal:areia (1:4)	-	1.17	0.27
	2	1.34	1.45
	4	1.54	0
	6	1.76	0.72

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem as seguintes conclusões:

1. O aumento de água associado ao aumento da percentagem de  $TiO_2$  se traduz em reduções substanciais da resistência à compressão;
2. Nenhuma das composições contendo cal aérea e cimento cumpre o requisito mínimo de resistência à flexão de 0.7MPa para argamassas de reabilitação;
3. As argamassas com 2% de  $TiO_2$  são as mais efectivas em termos da capacidade de auto-limpeza;

4. São necessárias investigações mais exaustivas que permitam esclarecer de forma mais efectiva, de que forma os parâmetros de composição podem contribuir para otimizar a capacidade de auto-limpeza de argamassas para revestimentos de edifícios.

## 5. REFERÊNCIAS

- [1] Makowski, A.; Wardas, W. *Photocatalytic degradation of toxins secreted to water by cyanobacteria and unicellular algae and photocatalytic degradation of the cells of selected microorganisms*. Current Topics in Biophysics 25, 2001, 19-25.
- [2] Djebbar, K.; Sehili, T., *Kinetics of Heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous solution*. Pesticide Science 54, 1998, 269-276.
- [3] Husken, G.; Hunger, M.; Brouwers, H. *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*. Building and Environment 44, 2463-2474, 2009.
- [4] Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports 63, 2008, 515-582.
- [5] Castano, V.; Rodriguez, R. *A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings*. Presentation at the Nanotechnology in Crime Prevention Conference, London, 2003.
- [6] Fujishima, A.; Honda, K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature 238, 1972, 37-38.
- [7] Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T. *Photocatalysis. Fundamentals and its Applications*, BCK Inc., Japan, 1999
- [8] Cassar, I.; Pepe, C. *Paving tile comprising an hydraulic binder and photocatalytic particles*. EP-patent 1600430A1, Italcementi, Italy, 1997.
- [9] Cassar, L.; Pepe, C.; Tognon, G.; Guerrini, G.; Amadelli, R. *White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties*. 11<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, 2003.
- [10] Chen, J.; Poon, C. *Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications*. Building and Environment 44, 2009, 1899-1906.
- [11] Diamanti, M.; Ormellese, M.; Pedferri, M. *Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide*. Cement and Concrete Research 38, 2008, 1343-1353.
- [12] Ruot, B.; Plassais, A.; Olive, F.; Guillot, L.; Bonafous, L. *TiO<sub>2</sub>-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using rhodamine B-based colourimetric test*. Solar Energy 83, 2009, 1794-1801.
- [13] Chen, J.; Kou, S.-C.; Poon, C.-S. *Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance*. Building and Environment 46, 2011, 1827-1833.
- [14] EN 1015-3, *Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. European Committee for Standardization. Brussels, 2004.
- [15] EN 1015-11, *Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. European Committee for Standardization: Brussels, 1999.
- [16] Lackhoff, M.; Prieto, X.; Nestle, N.; Dehn, F.; Niessner, R. *Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing*. Applied Catalysis B: Environmental 43, 2003, 205-16.

- [17] NP EN 998-1, Specification for mortar for masonry. Part 1: *Rendering and plastering mortar*. European Committee for Standardization. Brussels, 2010.
- [18] Pacheco Torgal, F.; Faria, J.; Jalali, S. *Some considerations about the use of lime-cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil?* Construction and Building Materials 30, 2012, 488-494.
- [19] Veiga, M.R., Fragata, A.; Velosa A., Magalhães, A.; Margalha G. *Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings*. International Journal of Architectural Heritage 4, 2010, 177-195.
- [20] Pereira, M.; Pacheco Torgal, F.; Jalali, S. *Argamassas aditivadas com dióxido de titânio. Uma solução eficaz no combate ao graffiti*. Revista Materiais de Construção - APCMC, 146, 2009, 42-45.