

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESÍDUO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO
DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (MNR) NAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS
DE REVESTIMENTO E NA SUA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

Diana Dayse Mariano de Albuquerque

Salvador

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESÍDUO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO
DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (MNR) NAS PROPRIEDADES DAS ARGAMASSAS
DE REVESTIMENTO E NA SUA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

Diana Dayse Mariano de Albuquerque

Dissertação de Mestrado apresentada ao
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA CIVIL como requisito final à
obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA CIVIL

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível
Superior (CAPES)

Salvador
2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Mariano de Albuquerque, Diana Dayse
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO RESÍDUO PROVENIENTE DA
PRODUÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO (MNR) NAS PROPRIEDADES
DAS ARGAMASSAS DE REVESTIMENTO E NA SUA CAPACIDADE
FOTOCATALÍTICA / Diana Dayse Mariano de Albuquerque. -
- Salvador, 2018.
152 f. : il

Orientador: Daniel Véras Ribeiro.
Dissertação (Mestrado - Engenharia Civil) --
Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal
da Bahia, 2018.

1. Argamassas de revestimento. 2. Fotocatálise. 3.
Dióxido de Titânio. 4. Minério não reagido (MNR). 5.
Argamassas fotocatalíticas. I. Véras Ribeiro, Daniel.
II. Título.

DEDICATÓRIA

*“Porque Dele, por Ele, e para Ele são todas as coisas.
Glórias, pois, a Ele perpetuamente.”
Romanos 36:11.*

FORMAÇÃO DA CANDIDATA

Engenheira Civil, formada pela Universidade Federal de Campina Grande, UFCG (2010).

“Os obstáculos extremamente difíceis são os que dão ao ser humano a oportunidade de crescer interiormente para além de si mesmo.”

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE
DIANA DAYSE MARIANO DE ALBUQUERQUE
APRESENTADA AO Mestrado EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DA BAHIA, EM 27 DE ABRIL DE 2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro
Orientador
PPEC - UFBA

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John
PPGEC - USP

Prof. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias
PPEC - UFBA

Profa. Dra. Vanessa Silveira Silva
PPEC - UFBA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me orientou durante toda minha vida profissional e acadêmica, dando-me resiliência e forças para vencer as dificuldades, que me capacitou em cada desafio e que me deu novos sonhos. A Ele toda honra.

Ao meu esposo, Gabriel Albuquerque, pelo cuidado, proteção, amor e paciência. Obrigada por acreditar tanto em mim, por abraçar meus sonhos como seus, e por ser meu incentivador em tudo e para tudo que almejo. Eu te amo!

À minha família que sempre foi o apoio e suporte que precisei, que me deram formação e caráter e incentivaram em minha formação intelectual. Aos meus pais, Ana e José, ao meu irmão, Diego, todo meu amor e agradecimento. Aos meus tios e primos, meus avôs, Ivonete e Zeca Mariano (*in memorian*), pelo exemplo de caráter, amor e cuidado fornecidos desde que nasci, a todos aqueles que entenderam minha ausência muitas vezes, e que me apoiam em tudo, vocês sempre serão meu alicerce, meu sustento, meu sangue. Amo todos vocês.

Ao meu orientador Daniel Véras, pela oportunidade, apoio, contribuição e ensinamento durante todo o período do mestrado.

Aos colegas José e Nilson, por toda ajuda, disponibilidade e presteza no desenvolvimento dos ensaios. Obrigada pelo apoio e paciência.

À Cristal Pigmentos do Brasil por ter acreditado no potencial em desenvolver esta pesquisa, por fornecer o resíduo e por todo apoio financeiro.

Ao LEDMa e aos colegas Bruna Mariani, Marianna, Silas, Daniel, Tiago, Raphael, Guilherme, Luciano, Maria, Elisama, Bruna Silva, Fernanda, Vítor e Mavisson, agradeço por todo o auxílio, troca de conhecimentos, companheirismo e momentos de descontração.

Ao laboratório CETA e ao técnico Paulo, pela disponibilidade e ajuda na realização de boa parte dos ensaios de caracterização das argamassas.

Ao IFBA, e ao professor Rodrigo, por permitirem a realização de ensaios de termogravimetria, FRX e MEV, e em especial à técnica Carina, pela atenção, paciência e disponibilidade para realização dos ensaios.

À CAPES, pela bolsa concedida durante o período de mestrado.

A todos os meus amigos de vida, engenheiros ou não, àqueles que entenderam minha ausência em alguns momentos, e que vibram com minhas conquistas, a cada um deles meu muito obrigada!

RESUMO

Entre os maiores problemas da atualidade estão a intensa produção de resíduos sólidos industriais e a crescente emissão de gases poluentes provenientes de diversos sistemas produtivos, sendo que os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão entre os agentes que pioram a qualidade do ar. Em virtude disto, os órgãos ambientais exigem critérios rígidos para o correto aproveitamento e disposição dos resíduos e a construção civil está entre as indústrias que apresentam potencial para o reaproveitamento destes, por meio da incorporação a matrizes cimentícias, por exemplo. Neste contexto, o minério não reagido (MNR), resíduo gerado no processo de produção de dióxido de titânio, apresenta um elevado potencial para utilização em argamassas fotocatalíticas, uma vez que o anatásio, uma das principais fases do dióxido de titânio, presente neste resíduo, é responsável por promover tais reações. Assim, o presente estudo busca inserir este resíduo como matéria-prima alternativa na produção de argamassas de revestimento com características fotocatalíticas, atuando na degradação dos NO_x e de compostos orgânicos aderidos à superfície. Para isso, o cimento *Portland* branco, a cal hidratada e a areia foram caracterizados físico-quimicamente, e o MNR foi caracterizado quanto às suas propriedades físicas, químicas, mineralógicas e ambientais. Após a caracterização, foram moldadas argamassas com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação à massa do cimento, além de uma amostra de referência (0%) e, em seguida, as mesmas foram avaliadas nos seus estados fresco, endurecido e aplicado, verificando-se, ainda, a capacidade fotocatalítica e a durabilidade, no tocante ao ataque por sulfatos. Observou-se que o MNR apresenta grande potencial para incorporação a argamassas de revestimento, apresentando resultados satisfatórios dentro dos requisitos normativos vigentes, apresentando, também, considerável atividade fotocatalítica, degradando o NO_x (principal poluente atmosférico), e sem apresentar problemas de durabilidade provenientes de reações expansivas das reações com sulfatos.

Palavras-chave: Argamassas de revestimento, Fotocatálise, Dióxido de Titânio, Minério não reagido (MNR), argamassas fotocatalíticas.

ABSTRACT

Among the major present day problems are the intense production of solid industrial waste and the increasing emission of polluting gases from various production systems, given that nitrogen oxides (NO_x) are among the agents that worsen air quality. As a result, environmental agencies require strict criteria for the correct use and disposal of waste. Also, civil construction is among the industries that have the potential to reuse the waste through cement-matrix incorporation, for example. In this context, unreacted ore (URO), a waste generated in the titanium dioxide production process, presents a high potential for use in photocatalytic mortars, since anatase, one of the main phases of titanium dioxide, present in this residue, is responsible for promoting such reactions. Therefore, this study aims to insert the waste as an alternative raw material in the production of coating mortars with photocatalytic characteristics, acting on the degradation of NO_x and organic compounds adhered to the surface. To achieve this, white Portland cement, hydrated lime and sand were physical and chemically characterized, and the URO was characterized as to its physical, chemical, mineralogical and environmental properties. Subsequently, mortars with 5%, 10% and 15% URO additions were molded according to the cement mass, in addition to a reference sample (0%), and then the samples were evaluated in their fresh state, hardened and applied, also by verifying the photocatalytic capacity and durability of the sulfate attack. It was observed that the URO has a great potential for incorporation into coating mortars, presenting satisfactory results within the current normative requirements, also having considerable photocatalytic activity, degrading the NO_x (main atmospheric pollutant), and without presenting durability problems from expansive reactions of sulfate reactions.

Keywords: Coating mortars, Photocatalysis, Titanium dioxide, Unreacted ore (URO), photocatalytic mortars.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	v
AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Resíduos Sólidos Industriais	3
2.1.1 <i>Classificação</i>	3
2.1.2 <i>Resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR)</i>	5
2.1.3 <i>Incorporação de resíduos sólidos industriais a matrizes cimentícias</i>	9
2.2 Óxidos de Nitrogênio (NOx)	10
2.3 Fotocatálise.....	11
2.3.1 <i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	11
2.3.2 <i>Fotocatálise Heterogênea</i>	12
2.4 Argamassas de Revestimento	18
2.4.1 <i>Hidratação do cimento Portland</i>	19
2.4.2 <i>Reologia das argamassas de revestimento</i>	22
2.4.3 <i>Argamassas Fotocatalíticas</i>	25
3. METODOLOGIA	31
3.1 Materiais	31
3.1.1 <i>Água de Amassamento</i>	31

3.1.2	<i>Cimento Portland branco</i>	31
3.1.3	<i>Cal Hidratada</i>	32
3.1.4	<i>Resíduo da produção de dióxido de titânio (MNR)</i>	32
3.1.5	<i>Areia</i>	33
3.1.6	<i>Dióxido de Titânio de Elevada Pureza</i>	33
3.1.7	<i>Outros Compostos Químicos</i>	33
3.2	<i>Métodos</i>	33
3.2.1	<i>Caracterização dos Materiais</i>	35
3.2.1.1	<i>Massa Específica</i>	35
3.2.1.2	<i>Área Superficial Específica</i>	36
3.2.1.3	<i>Distribuição do Tamanho de Partículas</i>	36
3.2.1.4	<i>Composição química</i>	37
3.2.1.5	<i>Composição Mineralógica</i>	37
3.2.1.6	<i>Análise Morfológica e Microestrutural</i>	39
3.2.1.7	<i>Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)</i>	40
3.2.1.8	<i>Caracterização Ambiental</i>	41
3.2.1.9	<i>Caracterização Radiológica</i>	41
3.2.2	<i>Análise da influência da adição do MNR na hidratação do cimento Portland branco</i>	43
3.2.2.1	<i>Método de Vicat</i>	43
3.2.2.2	<i>Calorimetria</i>	44
3.2.3	<i>Caracterização das argamassas no estado fresco</i>	45
3.2.3.1	<i>Avaliação reológica das argamassas – Flow Table, Reometria Rotacional e Squeeze-Flow</i>	45
3.2.3.2	<i>Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado</i>	49
3.2.3.3	<i>Determinação do índice de retenção de água</i>	50

3.2.4	<i>Caracterização das argamassas no estado endurecido</i>	52
3.2.4.1	Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial	52
3.2.4.2	Determinação da porosidade e densidade aparentes	52
3.2.4.3	Determinação da absorção de água por capilaridade	54
3.2.4.4	Determinação do módulo de elasticidade dinâmico	55
3.2.5	<i>Caracterização da argamassa no estado aplicado (revestimento)</i>	55
3.2.5.1	Determinação da resistência de aderência à tração	56
3.2.5.2	Determinação da absorção de água por baixa pressão (Pipeta de Karsten)	58
3.2.6	<i>Desenvolvimento do aparato e avaliação da capacidade fotocatalítica</i>	59
3.2.6.1	Desenvolvimento do aparato para medição da capacidade fotocatalítica	59
3.2.6.2	Avaliação da capacidade fotocatalítica	60
3.2.7	<i>Avaliação da durabilidade quanto ao ataque por sulfatos</i>	66
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1	Caracterização dos Materiais	69
4.1.1	<i>Caracterização Física</i>	69
4.1.2	<i>Caracterização Química (FRX)</i>	71
4.1.3	<i>Caracterização Mineralógica (DRX)</i>	71
4.1.4	<i>Análise Morfológica e Microestrutural</i>	73
4.1.5	<i>Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)</i>	75
4.1.6	<i>Caracterização Ambiental</i>	78
4.1.7	<i>Caracterização Radiológica</i>	79
4.2	Análise da influência da adição do MNR na hidratação do cimento Portland branco	81

4.2.1	<i>Método de Vicat</i>	82
4.2.2	<i>Calorimetria</i>	84
4.3	Caracterização das argamassas no estado fresco.....	86
4.3.1	<i>Avaliação reológica das argamassas (Flow Table, Squeeze Flow e Reometria Rotacional)</i>	86
4.3.1.1	Consistência (Flow-Table).....	86
4.3.1.2	Squeeze-Flow	88
4.3.1.3	Reometria Rotacional.....	90
4.3.2	<i>Determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado..</i>	92
4.3.3	<i>Determinação do índice de retenção de água</i>	94
4.4	Caracterização das argamassas no estado endurecido.....	95
4.4.1	<i>Determinação da porosidade e densidade aparentes</i>	95
4.4.2	<i>Determinação da absorção de água por capilaridade</i>	97
4.4.3	<i>Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial</i>	98
4.4.4	<i>Determinação do módulo de elasticidade dinâmico</i>	101
4.5	Caracterização das argamassas no estado aplicado	103
4.5.1	<i>Determinação da resistência de aderência à tração</i>	103
4.5.2	<i>Determinação da absorção de água sob baixa pressão (Pipeta de Karsten)</i>	105
4.6	Avaliação das argamassas quanto à capacidade fotocatalítica	106
4.6.1	<i>Desenvolvimento do aparato de fotocatalise</i>	106
4.6.1.1	Sistema de Gases	107
4.6.1.2	Célula do Fotoreator.....	108
4.6.1.3	Análise e Aquisição de Dados.....	110
4.6.2	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica das argamassas</i>	111
4.6.2.1	Análise Microestrutural (MEV).....	111

4.6.2.2	Avaliação da degradação de compostos orgânicos aderidos à superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno).....	112
4.6.2.3	Avaliação da degradação dos gases NO _x	126
4.6.3	<i>Avaliação da expansão devida ao ataque de sulfatos.....</i>	<i>128</i>
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
6	CONCLUSÕES.....	139
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
8	REFERÊNCIAS	143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de argamassas de revestimento.	19
Tabela 2 - Propriedades físicas do cimento branco, cal, MNR e areia utilizados.	69
Tabela 3 - Composição química, em óxidos, do MNR e do cimento <i>Portland</i> branco, obtida por FRX.	71
Tabela 4 - Quantificação das fases cristalinas e do grau de amorfismo do MNR.	72
Tabela 5 - Eventos identificados no ensaio de termogravimetria do MNR.	76
Tabela 6 - Concentrações observadas no extrato lixiviado dos três lotes de MNR, obtidas de acordo com a NBR 10005:2004 (resultados apresentados parcialmente).	78
Tabela 7 - Concentrações observadas no extrato solubilizado dos três lotes do MNR, obtidas de acordo com a NBR 10006:2004.	79
Tabela 8 - Concentrações de isótopos radioativos das séries de decaimento de Urânio e do Tório obtidas por espectrometria gama.	79
Tabela 9 - Concentrações de isótopos radioativos selecionados, obtidas por espectrometria gama, após separação radioquímica.	80
Tabela 10 - Concentrações de isótopos radioativos para alguns materiais de construção.	81
Tabela 11 - Confiança estatística para o ensaio pelo método de Vicat, através de análise de variância (ANOVA).	83
Tabela 12 - Confiança estatística para o ensaio de <i>flow-table</i> , através de análise de variância (ANOVA).	87
Tabela 13 - Parâmetros reológicos obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.	92
Tabela 14 - Confiança estatística para o ensaio de densidade de massa e teor de ar incorporado, através de análise de variância (ANOVA).	94
Tabela 15 - Confiança estatística para o ensaio de índice de retenção, através de análise de variância (ANOVA).	95
Tabela 16 - Confiança estatística para o ensaio de porosidade e densidade aparentes, através de análise de variância (ANOVA).	97

Tabela 17 - Confiança estatística para o ensaio de absorção capilar, através de análise de variância (ANOVA).	98
Tabela 18 - Confiança estatística para o ensaio de resistência à tração, através de análise de variância (ANOVA).	100
Tabela 19 - Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, através de análise de variância (ANOVA).	101
Tabela 20 - Confiança estatística para o ensaio da determinação do módulo de elasticidade, através de análise de variância (ANOVA).	102
Tabela 21 - Confiança estatística para o ensaio de resistência de aderência à tração, através de análise de variância (ANOVA).	104
Tabela 22 - Confiança estatística para o ensaio de absorção de água sob baixa pressão, através de análise de variância (ANOVA).	106
Tabela 23 - Confiança estatística para o ensaio ataque por sulfatos, em amostras curadas em solução de sulfato de sódio, de acordo com análise de variância (ANOVA).	130
Tabela 24 - Confiança estatística para o ensaio ataque por sulfatos, em amostras curadas em solução de sulfato de sódio, de acordo com análise de variância (ANOVA).	132
Tabela 25 - Resumo dos resultados verificados para as argamassas contendo MNR.	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos.....	4
Figura 2 - Estrutura das fases de TiO ₂ : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Bruquita...	6
Figura 3 - Processo de produção de TiO ₂ e geração do minério não reagido (MNR) na Cristal Pigmentos.....	7
Figura 4 - Depósito temporário de MNR nos pátios da Cristal Pigmentos.	8
Figura 5 - Níveis energéticos dos materiais.	12
Figura 6 - Partícula do catalisador.	13
Figura 7 - Principais compostos envolvidos na degradação dos NO _x	15
Figura 8 - (a) Concentração de NO e NO ₂ em função tempo e; (b) Taxa de conversão de poluente.....	16
Figura 9 – Valores de remoção de NO em função do tipo de TiO ₂ utilizado e da idade dos corpos de prova.....	17
Figura 10 - Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicação das etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final.....	21
Figura 11 - Ilustração esquemática, descrevendo a macro e a microestrutura das argamassas.....	23
Figura 12 - Taxa de degradação de NO _x em função da intensidade de radiação UV-A.	26
Figura 13 - Influência da taxa de fluxo (l/min) na degradação dos gases NO _x (ppm), em função do tempo.	26
Figura 14 – Argamassa de revestimento decorativa monocamada com cimento <i>Portland</i> branco, aditivado com propriedades fotocatalíticas na Igreja do Jubileu em Roma.....	28
Figura 15 - Argamassa de revestimento decorativa monocamada com cimento Portland branco, aditivado com propriedades fotocatalíticas na <i>Cité des Arts et de La Musique</i> , em Chambéry, França.	29
Figura 16 - Minério não reagido (MNR) (a) Antes dos processos de homogeneização, secagem e moagem, e (b) Depois do beneficiamento.....	32

Figura 17 - Fluxograma do programa experimental.....	34
Figura 18 - a) Espectrômetro de FRX S2 Ranger Bruker, utilizado para determinação da composição química das matérias primas, e (b) amostra posicionada.	37
Figura 19 - Difratorômetro D2 Phaser Bruker utilizado para a avaliação das características mineralógicas do MNR.	38
Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6610 utilizado para a avaliação da morfologia do MNR.....	39
Figura 21 - Calorímetro utilizado na realização dos ensaios de avaliação do tempo de pega das argamassas com MNR (A) Conexão e monitoramento das medidas; (B) Configuração interna do calorímetro; (C) Localização dos sensores de temperatura.	45
Figura 22 - Aparato de ensaio de reologia, <i>squeeze-flow</i> , de acordo com a NBR 15839 (ABNT, 2010).....	47
Figura 23 – Reômetro Rheotest Medingen GmbH – RN 4.1 utilizado nos estudos reológicos.	48
Figura 24 - Procedimento de ensaio de reometria com base na frequência de rotação em função do tempo de ensaio.	48
Figura 25 - Procedimento do ensaio de retenção de água realizado conforme NBR 13277 (ABNT, 2005).	51
Figura 26 - Equipamento construído baseado no princípio de Arquimedes para determinação da porosidade e densidade aparentes das argamassas de revestimento.	53
Figura 27 - Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.	54
Figura 28 - Painéis executados para realização dos ensaios de resistência de aderência à tração, revestidos com argamassa de referência e contendo diversos teores de MNR.	56
Figura 29 - Ensaio para determinação da resistência de aderência à tração das amostras de argamassas com adição de MNR. a) Colagem das pastilhas na	

marcação dos pontos; b e c) Fixação do equipamento para arrancamento das pastilhas; d) Pastilha arrancada.	57
Figura 30 - Pipeta de Karsten, utilizada no ensaio de absorção pelo método do cachimbo. a) Vista frontal; b) Vista lateral.	58
Figura 31 - Modelo usado para construção do aparato, utilizado para realização dos ensaios de degradação dos gases de NO _x	59
Figura 32 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Vega 3 LMU – TESCAN.	61
Figura 33 - Materiais utilizados para verificação da capacidade fotocatalítica através da tinta indicadora de resazurina.	62
Figura 34 - Fôrmas de madeira utilizadas para moldagem das argamassas de revestimento para realização dos ensaios fotocatalíticos, com dimensões 5x5x3 cm ³	63
Figura 35 - Colorímetro utilizado para analisar a variação de cor das amostras de argamassa manchadas com solução de azul de metileno após exposição à radiação UV-A (natural e artificial) (Delta Color).	64
Figura 36 - (A) Corpos de prova em banho térmico a 40°C; (B) relógio comparador (extensômetro) digital posicionado em aparato Soloteste e; (C) barras de argamassas após ensaio.	68
Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas do cimento Portland branco, da cal, da areia e dos três lotes homogeneizados de MNR, obtidos por sedigrafia a laser.	70
Figura 38 - Difratoograma de amostra proveniente dos três lotes de MNR homogeneizados, com identificação das fases cristalinas.	72
Figura 39 - Morfologia do MNR obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS.	74
Figura 40 - Análise termogravimétrica do minério não reagido (MNR) utilizado.	75
Figura 41 - Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) do minério não reagido (MNR) utilizado.	77
Figura 42 - Tempo de pega das pastas de cimento <i>Portland</i> Branco contendo adição de diversos teores de MNR.	82

Figura 43 - Evolução do calor de hidratação das pastas contendo 0%, 5%, 10% e 15% de adição de MNR.....	84
Figura 44 - Índice de consistência das argamassas em função do teor de adição do minério não reagido.....	86
Figura 45 - Perfil típico das curvas obtidas por <i>squeeze-flow</i> para as argamassas de referência e com teores de 5%, 10% e 15% de MNR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 15 minutos após mistura.....	89
Figura 46 - Reologia das pastas contendo MNR, avaliadas por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.....	90
Figura 47 - Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partículas finas.....	91
Figura 48 - Densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas, em função do teor de MNR.	93
Figura 49 - Índice de retenção das argamassas em função do teor de adição do minério não reagido.....	94
Figura 50 - Porosidade aparente das amostras de argamassas em função do teor de MNR, aos 28 dias de idade.	96
Figura 51 - Densidade aparente das amostras de argamassas em função do teor de MNR, aos 28 dias de idade.	96
Figura 52 - Coeficientes de absorção capilar das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.	97
Figura 53 - Resistência à tração na flexão das argamassas com diferentes teores de adição de MNR em função das idades de ensaio.	99
Figura 54 - Resistência à compressão axial das argamassas com diferentes teores de adição de MNR em função das idades de ensaio.	100
Figura 55 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.	102
Figura 56 - Resistência de aderência à tração das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.	104
Figura 57 - Absorção/permeabilidade à água das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, pelo método do cachimbo.	105

Figura 58 - Aparato de fotocatalise desenvolvido nesta pesquisa, para a avaliação e quantificação da degradação dos NOx e de compostos orgânicos aderidos na superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno).....	107
Figura 59 - Cilindros de óxido nítrico (NO), estabilizado em nitrogênio (N2), e de ar sintético, utilizados para simular a atmosfera poluída na célula do fotoreator do aparato de fotocatalise.....	108
Figura 60 - Visualização interna das partes (A) superior e (B) inferior da célula do fotoreator do aparato de fotocatalise desenvolvido nesta pesquisa e (C) seu sistema de vedação.	109
Figura 61 - Analisador de Gases, acoplado à tubulação após a célula do fotoreator.....	110
Figura 62 - Micrografias de pasta composta por cimento <i>Portland</i> branco, cal hidratada, água e 15% de adição de MNR, com relação à massa de cimento branco.	111
Figura 63 - Degradação da tinta indicadora de resazurina em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de TiO ₂ P25 da Degussa, submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 minutos.	113
Figura 64 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de TiO ₂ P25 da Degussa, decorrente da degradação da tinta indicadora de resazurina e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 10 e 15 minutos, com base na Escala CIE.	114
Figura 65 - Degradação da tinta indicadora de resazurina em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 min.	115
Figura 66 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), decorrente da degradação da tinta indicadora de resazurina e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 10 e 15 minutos, com base na Escala CIE.	116

Figura 67 - Degradação da solução indicadora de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de TiO ₂ P25 Degussa, submetidas à radiação UV-A artificial durante os períodos de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias; e d) 12 dias.....	117
Figura 68 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂ P25 da Degussa, decorrente da degradação da azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.	118
Figura 69 - Degradação da solução de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias; e d) 12 dias.....	119
Figura 70 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), decorrente da degradação da solução de azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.....	120
Figura 71 - Degradação da solução de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), submetidas à radiação UV-A natural (solar) durante o período de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias e d) 12 dias.....	121
Figura 72 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), decorrente da degradação da solução de azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.....	122
Figura 73 - Diferença de cor (DE) das argamassas contendo 6,51% de TiO ₂ P25 e 15% de MNR (equivalente a 6,51% de TiO ₂), submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise e em exposição natural (solar), decorrente da degradação da solução de azul de metileno durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.....	124

Figura 74 - Ilustração esquemática da reação do teste de oxidação do azul de metileno (MB) (ISO 10678:2010 modificada). a) O azul de metileno foi afixado a uma das superfícies e irradiado através dos espectros UV monitorados em função do tempo de irradiação e, b) Diagrama do decaimento da absorção do azul de metileno em função do tempo de irradiação.	125
Figura 75 - Ilustração esquemática da reação da tinta indicadora de resazurina (Rz). a) A resazurina foi afixada a uma das superfícies e irradiada através dos espectros UV monitorados em função do tempo de irradiação e, b) Diagrama do decaimento da absorção do azul de metileno em função do tempo de irradiação.	125
Figura 76 - Degradação dos gases NO _x na superfície das argamassas de referência, e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), quando submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise.	126
Figura 77 - Taxa de conversão dos gases NO _x na superfície das argamassas de referência, e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO ₂), quando submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise.	128
Figura 78 - Expansão média dos corpos de prova de argamassas contendo diversos teores de MNR, curados em solução de sulfato de sódio, em função do tempo.	129
Figura 79 - Corpos de prova após ensaio de degradação acelerada em solução de sulfato de sódio; (A) Referência; (B) 5% MNR; (C) 10% MNR; (D) 15% MNR.	130
Figura 80 - Expansão média dos corpos de prova de argamassas curados em água saturada com cal, em função do tempo.	131
Figura 81 - Porosidade aparente dos corpos de prova de argamassas curados em água saturada com cal.	132
Figura 82 - Corpos de prova após ensaio de expansão em água saturada com cal; (A) Referência; (B) 5% MNR; (C) 10% MNR; (D) 15% MNR.	133
Figura 83 - Expansão média resultante dos corpos de prova de argamassas contendo diversos teores de MNR, ao longo do tempo.	134

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
C ₃ S	Silicato tricálcico - alita
C ₂ S	Silicato dicálcico – belita
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
Ca(OH) ₂	Portlandita
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CIF	Crystallography Information File
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DTG	Derivada Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FeTiO ₃	Ilmenita
FRX	Fluorescência de Raios X
g	Gramas
h	Hora
H ₂ O	Água
kg	Quilograma
kWh	Quilo watt-hora
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MNR	Minério não reagido
NBR	Norma Brasileira
TG	Termogravimetria

TiO ₂	Dióxido de titânio
ton	tonelada
VMP	Valor máximo permitido
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NO	Óxido nítrico
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
N ₂ O	Óxido nitroso
NO ₃ ⁻	Íons nitratos
POA	Processos Oxidativos Avançados
OH ⁻	Radicais hidroxilas
UV-A	Raios ultra-violeta
Rz	Resazurina
Rf	Resorufin

1. INTRODUÇÃO

Considerada um dos grandes problemas contemporâneos, a elevada quantidade de resíduos gerados pela atividade humana se intensificou com a sistematização dos processos produtivos desde as Revoluções Industriais, exigindo esforços multidisciplinares para encontrar alternativas técnica e economicamente viáveis para a reutilização desses rejeitos. Além dos resíduos, uma das consequências mais graves dessa intensa produção industrial é a elevada geração de gases poluentes. Com o aumento da geração desses gases, prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana, houve uma intensificação no desenvolvimento de alternativas para a mitigação destas emissões.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x), um dos principais poluentes atmosféricos, são considerados 298 vezes mais prejudiciais do que o gás carbônico (ICLEI, 2016) e, em concentrações elevadas na atmosfera, produzem, através de reações químicas, altas taxas de ozônio ao nível do solo ou “*smog*”, que é altamente prejudicial à saúde humana. As estimativas de 2016 mostram que as principais fontes de poluição foram responsáveis pela emissão de 52,11 mil toneladas de NO_x neste ano, sendo que, deste total, os automóveis abrangem 73,70% das emissões, segundo a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, 2016). Além disso, neste mesmo ano, em 43 dias, a concentração de ozônio no ar ultrapassou os limites estabelecidos para uma aceitável qualidade do ar em São Paulo (CETESB).

Uma alternativa promissora para resolver o problema da poluição devida à presença dos óxidos de nitrogênio (NO_x) é a conversão fotoquímica dos NO_x a nitratos de baixa concentração devido à oxidação fotocatalítica heterogênea, utilizando dióxido de titânio (TiO₂) como fotocatalisador. Uma variedade de produtos contendo TiO₂ já estão disponíveis no mercado e o seu mecanismo de reação em condições de laboratório já está comprovado. Porém, ainda falta a transformação dos resultados experimentais obtidos em condições de laboratório para aplicações práticas, considerando condições reais (HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009).

Vários pesquisadores (BEELDENS, 2006; POON; CHEUNG, 2007; CHEN; POON, 2011; HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; MELO; TRICHÊS, 2012; CASAGRANDE *et al.*, 2012) estudaram recentemente a eficácia da incorporação de partículas de dióxido de titânio na promoção da atividade fotocatalítica na superfície das argamassas de revestimento. As argamassas produzidas apresentam a capacidade de degradar moléculas de compostos poluentes, tais como óxidos de nitrogênio, promovendo uma diminuição na concentração destes gases presentes no ambiente. Além disso, a capacidade de degradação de moléculas aderidas em sua superfície confere a essas argamassas a possibilidade de realizar autolimpeza (CASAGRANDE, 2012).

Em meio aos mais diversos resíduos, o minério não reagido (MNR), resíduo gerado na produção de dióxido de titânio (TiO_2) se destaca por possuir em sua composição grande quantidade deste óxido e não estar inserido, até o momento, em uma proposta de reuso ou reciclagem de forma efetiva, no sentido de agregar valor ao Ciclo de Vida do TiO_2 .

Assim, este trabalho tem o potencial de prestar valorosa contribuição científica no sentido de caracterizar um resíduo pouco conhecido e pouco estudado, em uma aplicação com razoável valor agregado para a construção civil, além de contribuir para a purificação do ar atmosférico, por meio da produção de argamassas de revestimento fotocatalíticas e autolimpantes que degradam os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos orgânicos aderidos à superfície, reduzindo, assim, os impactos da construção civil no meio ambiente, bem como os impactos ambientais causados pela poluição do ar atmosférico.

O benefício ambiental com o reaproveitamento do resíduo MNR na produção de argamassas de revestimento fotocatalíticas se torna ainda maior, visto que as argamassas de revestimento se tornarão um repositório útil, oferecendo ao resíduo, atualmente depositado em aterro industrial, uma destinação permanente e sustentável.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta uma breve revisão de literatura sobre o tema proposto, apresentando o resíduo industrial conhecido como minério não reagido (MNR), como uma problemática ambiental e a produção de argamassas de revestimento fotocatalíticas e autolimpantes, a partir de sua incorporação, atuando na degradação de óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos aderidos à superfície, como uma alternativa ecologicamente sustentável.

2.1 Resíduos Sólidos Industriais

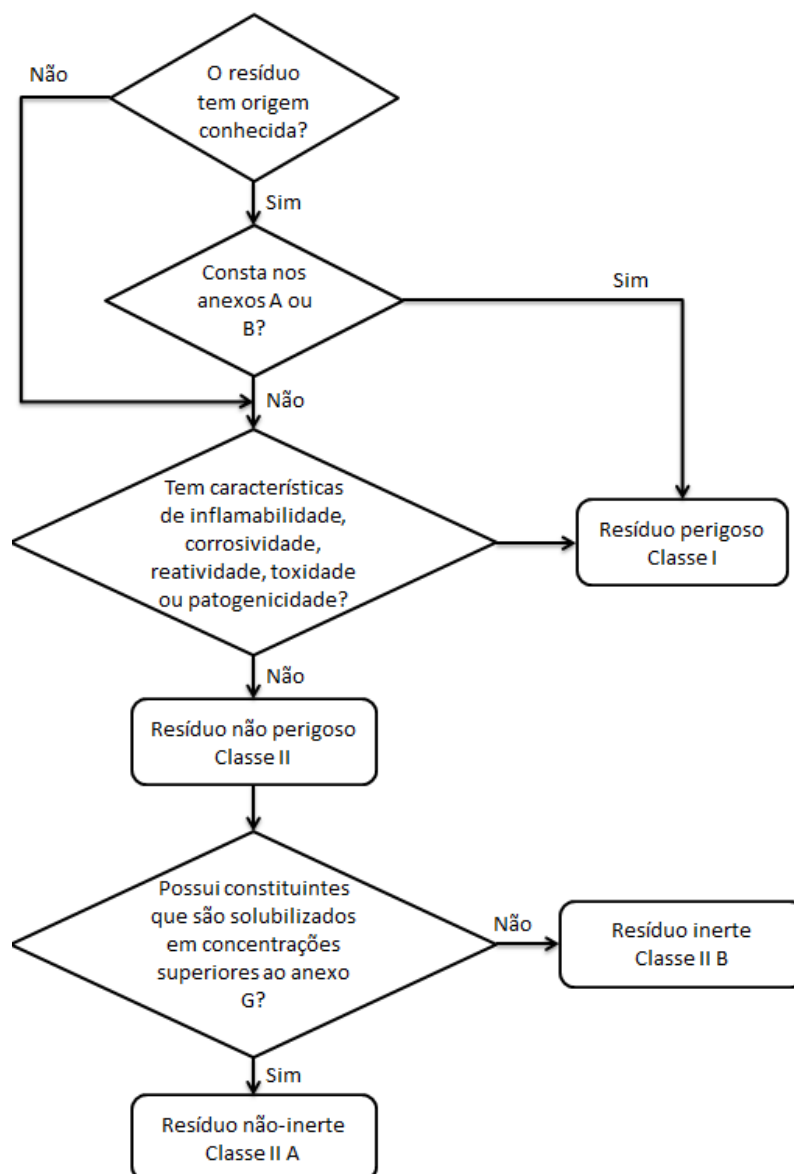
A geração dos resíduos sólidos industriais causa preocupação mundial, no que diz respeito à destinação, ao tratamento, e ao modo de se evitar danos e impactos ambientais (FIGUEIREDO, 2008). Segundo Juras (2000) e Ribeiro e Morelli (2009), no Brasil, o tratamento dos resíduos sólidos industriais carece de informações precisas e detalhadas, pois, além das estimativas não detalharem a quantidade de resíduos, os dados existentes são pouco confiáveis. Isto se dá pelo aumento da atividade industrial mundial e pela falta de eficientes programas de gerenciamento, o que provoca um aumento da geração dos resíduos sem um correto aproveitamento e destinação, causando problemas ambientais que comprometem a qualidade de vida das gerações futuras (RIBEIRO; MORELLI, 2009). Diante desta problemática, estudos que busquem o correto aproveitamento dos resíduos sólidos industriais são essenciais para minimizar os impactos provenientes dos mesmos.

2.1.1 Classificação

A NBR 10004 (ABNT, 2004) classifica os resíduos sólidos através da sua composição química (orgânico e inorgânico), em relação à origem (resíduos sólidos urbanos, domiciliares, comerciais, serviços públicos, serviços de saúde e industriais), e se são originados nas atividades dos diversos ramos da indústria, tais como químicos, petroquímicos, indústria papelreira, metalúrgica e

alimentícia. Desta forma, esta Norma classifica os resíduos em dois grupos, perigosos e não perigosos, sendo este último grupo subdividido entre os resíduos não inertes e os inertes. A Figura 1 ilustra um fluxograma com a metodologia, estabelecida pela NBR 10004 (ABNT, 2004), para a classificação dos resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública para que possam ser gerenciados de maneira adequada.

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos.



Fonte: NBR 10004 (ABNT, 2004).

- Resíduos Classe I – Perigosos: aqueles que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, podem apresentar riscos à saúde pública e ao meio ambiente.

- Resíduos Classe II – Não perigosos:

Resíduos Classe II A – Não inertes: aqueles que não se enquadram na classificação de resíduos classe I, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

Resíduos Classe II B – Inertes: aqueles que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Os resíduos classe I ou IIA, caso não sejam tratados, depositados e destinados de forma regular e correta, podem gerar consequências negativas ao meio ambiente (ASSUNÇÃO; CARVALHO; BARATA, 2007). Sendo assim, estudos que visem o reaproveitamento destes resíduos se tornam essenciais para que haja um correto gerenciamento e, assim, se estabeleçam diretrizes que proporcionem benefícios sociais, econômicos e ambientais.

Para Figueiredo (2008), a geração de resíduos em processos produtivos está associada à perda de matérias-primas e, por isso, maior valoração destes resíduos precisa ser explorada.

2.1.2 Resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR)

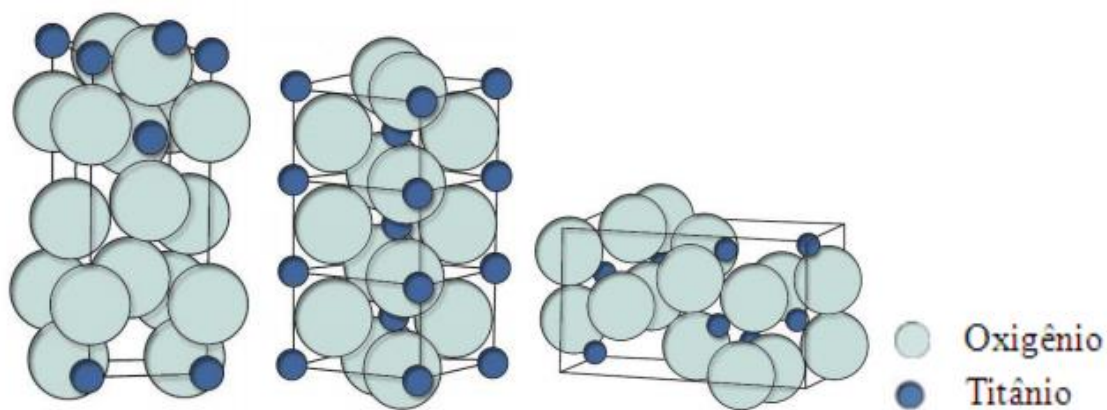
Entre os resíduos sólidos gerados no Brasil e como foco do presente projeto está o minério não reagido (MNR), gerado no processo de produção do dióxido de titânio (TiO_2), pela rota sulfato.

O titânio é comumente encontrado na forma de óxidos por sua alta afinidade com o oxigênio, sendo o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (MAIA, 2001). No campo industrial, o titânio é usado principalmente na forma metálica, de óxidos e cloretos. Os principais óxidos com interesse

econômico são a ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), o anatásio (TiO_2), o rutilo (TiO_2), o leucóxênio (TiO_2) e a perovskita (CaTiO_3) (FIGUEIREDO, 2008).

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais fotocatalíticos mais utilizados para desenvolver materiais e soluções inovadoras em diferentes áreas: purificação da água e ar, superfícies antibacterianas, auto-esterilizantes, cosméticos e materiais de construção, e é geralmente encontrado em três fases cristalinas (anatásio, rutilo e bruquita) (Figura 2), dos quais o anatásio e o rutilo são as fases mais fotoativas, compostos por cadeias de octaedros de TiO_6 , mas, com conectividades diferentes. No anatásio, os octaedros compartilham quatro arestas (Figura 2a) enquanto que no rutilo apenas duas arestas conectam os octaedros com seus vizinhos mais próximos (Figura 2b) (VERBRUGGEN, 2015).

Figura 2 - Estrutura das fases de TiO_2 : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Bruquita.



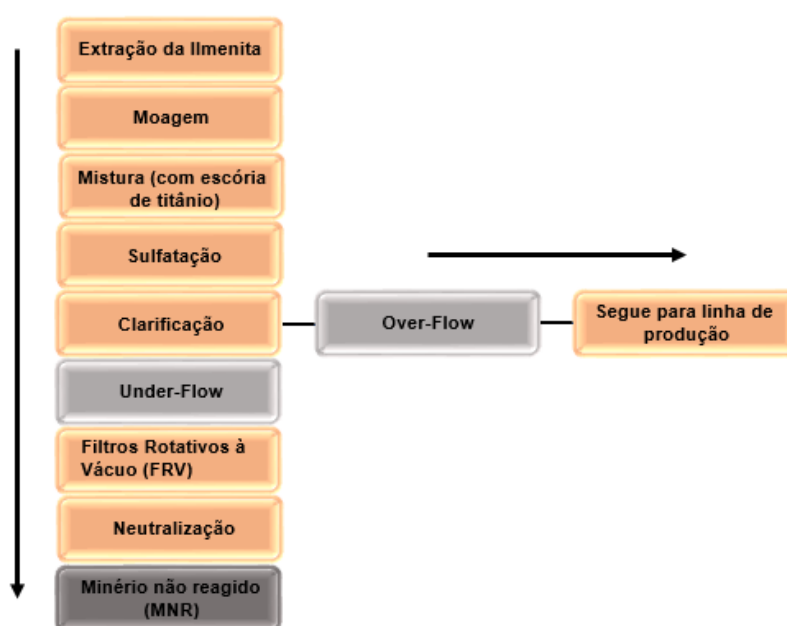
Fonte: SUWA, INAGAKI e NAKA, 1984.

O dióxido de titânio, quando na fase anatásio, vem sendo largamente utilizado devido às suas propriedades fotoelétricas e fotoquímicas e, também, devido ao fato do TiO_2 ser um semicondutor. O seu uso como fotocatalisador foi analisado por diversos pesquisadores (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; BRANDÃO, 2008; CASAGRANDE *et al.*, 2012). Na fábrica de pigmentos de TiO_2 , a ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$) é utilizada como matéria-prima e, em alguns casos, além da ilmenita, escórias de titânio também são utilizadas. As parcelas de ilmenita e escória de titânio não reagida (MNR) foram estudadas por Figueiredo (2008), almejando-se elevar o percentual de minério transformado em TiO_2 por massa

de minério consumida. Vários estudos (CHEN *et al.*, 1999; SASIKUMAR, 2004, FIGUEIREDO, 2008), buscam um melhor rendimento, ajustando a moagem do minério, que tem por finalidade não só reduzir o tamanho da partícula, mas, também, promover um corte adequado no cristal de forma que haja uma aceleração da reação a baixas energias de ativação.

A indústria Cristal Pigmentos do Brasil S.A. produz cerca de 60 mil toneladas de TiO_2 , anualmente, desde 1971, no município de Camaçari/Bahia, a partir da etapa de sulfatação, na qual utiliza a mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com escória de titânio e ilmenita, que é um minério rico em titânio e ferro (FIGUEIREDO, 2008). A ilmenita utilizada é proveniente da mineradora de propriedade da Cristal, localizada na Paraíba. A parcela de ilmenita que reage com o ácido sulfúrico é utilizada para a produção de TiO_2 . O resíduo com alto teor de TiO_2 , denominado minério não reagido (MNR), é gerado a partir da parcela não reagida da ilmenita e da escória de titânio na etapa de sulfatação. Esta parcela passa pela etapa de clarificação e, posteriormente, por filtros rotativos à vácuo, sendo, em seguida, neutralizada com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para, então, se obter o minério não reagido (MNR) (Figura 3).

Figura 3 - Processo de produção de TiO_2 e geração do minério não reagido (MNR) na Cristal Pigmentos.



Fonte: A autora.

Esse resíduo (MNR) é depositado, temporariamente, no pátio da empresa (Figura 4), até ter sua destinação final no aterro controlado da CETREL, Pólo Petroquímico de Camaçari - BA. Figueiredo (2008) acredita que, apesar da grande quantidade gerada (30.000 toneladas anualmente), este caso é um bom exemplo da geração de um resíduo sólido em um processo produtivo que não está inserido em uma proposta de reuso ou reciclagem de forma efetiva.

Figura 4 - Depósito temporário de MNR nos pátios da Cristal Pigmentos.



Fonte: (CRISTAL PIGMENTOS DO BRASIL S.A.).

Pelo fato do MNR ser proveniente da produção do dióxido de titânio, que utiliza na etapa de sulfatação, uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com escória de titânio e ilmenita, houve a preocupação em ser verificar a expansão destas argamassas quando submetidas ao ataque por sulfatos.

O ataque por sulfatos é um importante fenômeno químico de degradação da matriz cimentícia de concretos e argamassas. Os íons sulfatos, que podem ter origem tanto externa (esgotos, por exemplo) como interna (agregados, água) e, quando presentes na solução dos poros da matriz, reagem com o hidróxido de cálcio (portlandita), silicato de cálcio hidratado (C-S-H), monossulfato hidratado e, ainda, com o C_3A do cimento não hidratado, formando gipsita, etringita secundária e taumasita, que são produtos expansivos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

2.1.3 Incorporação de resíduos sólidos industriais a matrizes cimentícias

A indústria da construção civil tem potencial para absorver grande parte dos resíduos sólidos industriais, através da incorporação desses resíduos nos materiais e elementos de construção (LUZ, 2001). As matrizes cimentícias são alcalinas e geralmente são usadas no acondicionamento de resíduos por serem conhecidas, baratas e de acessível tecnologia. Sua elevada alcalinidade inibe processos microbiológicos e podem incorporar resíduos líquidos e pastosos, por necessitarem de água para hidratação, além disso, reduz a solubilidade de muitos resíduos orgânicos tóxicos e perigosos (RIBEIRO, 2010).

Em estudo realizado por Ribeiro (2010), verificou-se que a adição da lama vermelha (resíduo da bauxita), à matriz cimentícia, reduz o tempo de pega do cimento, devido à sua elevada finura, à presença de hidróxidos de alumínio e sódio (reconhecidos como aceleradores de pega) e também por seu caráter de elevada alcalinidade, aumentando-se ligeiramente a resistência mecânica das argamassas em 10% com a adição de baixos teores da lama vermelha, e apresentando valores aceitáveis até um limite de 30% de adição.

Em outro estudo realizado por Mariano e Ribeiro (2015), a adição de 6% do resíduo pó de retífica contribuiu para o aumento da resistência à compressão axial devido ao melhor empacotamento das partículas, visto que o pó de retífica preenche os vazios existentes na argamassa no estado endurecido. Já Amorim Júnior, Silva e Ribeiro (2016), concluíram em sua pesquisa, que a adição de sílica ativa no teor de 15% aumentou a durabilidade do concreto quando submetido à ciclagem térmica gelo-degelo. Muitos estudos abordam a viabilidade da utilização de adições de resíduos na produção de argamassas (ARRUDA FILHO *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2011; SILVA; BRITO; DHIR, 2016; MARTÍNEZ *et al.*, 2016), apresentando contribuições significativas relacionadas à trabalhabilidade, deformação, resistência e permeabilidade na fabricação de matrizes de cimento, o que contribui com princípios relacionados à sustentabilidade ambiental na reciclagem de resíduos industriais, redução de emissão de poluentes e diminuição do consumo de matérias primas (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

No entanto, apesar de tantos casos de sucesso quanto à incorporação de resíduos industriais, são poucos os trabalhos que tratam da incorporação do MNR em matrizes cimentícias. As pesquisas se limitam à aplicação direta do dióxido de titânio, material de reconhecida atividade fotocatalítica, em argamassas de revestimento fotocatalíticas (FIGUEIREDO, 2008; CASAGRANDE, 2012). Dentre os poucos trabalhos com MNR, destacam-se os trabalhos de Gázquez *et al.* (2011) e Ribeiro *et al.* (2015).

Gázquez *et al.* (2011) apontam para a possibilidade do uso de MNR como matéria-prima para produção de materiais refratários e no processo de manufatura do cimento. Ribeiro *et al.* (2015) avaliaram a viabilidade de incorporação do MNR à fabricação de cerâmica vermelha. Diferentes teores de incorporação do resíduo e diferentes temperaturas de sinterização foram estudadas, obtendo-se tijolos e telhas com até 20% de incorporação de MNR, em conformidade com as Normas brasileiras.

Além disso, as delimitações ainda existentes pela baixa produção científica sobre destinação sustentável do MNR, bem como a disposição em aterro sem nenhuma política de reuso ou reciclagem de forma efetiva, comprovam a necessidade de estudos aprofundados a respeito do aproveitamento deste resíduo.

2.2 Óxidos de Nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) podem ser originados de fontes naturais, como processos biológicos, ou resultantes de atividades humanas, como indústrias de cal e fertilizantes, fornos industriais, motores de combustão e grandes queimadas. Eles são normalmente encontrados na atmosfera como monóxido de nitrogênio ou óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O). Estes gases podem provocar danos severos aos pulmões, tais como a enfisema pulmonar e a inflamação da mucosa nasal (ANTO *et al.*, 2001). Além dos danos à saúde, os óxidos nítricos podem gerar a chuva ácida e levar à formação do ozônio troposférico (MELO, 2011).

A chuva se torna ácida quando seu pH é reduzido para um valor abaixo de 5,6. Este pH é atingido pelo aumento da concentração de enxofre e óxidos de nitrogênio na atmosfera, podendo provocar escorregamentos de encostas, destruição de florestas e de estruturas de concreto. Além disso, o ozônio (troposférico) impacta diretamente nas mudanças climáticas e na qualidade do ar.

A chuva ácida ocorre através da deposição úmida de compostos ácidos presentes na atmosfera, os quais se dissolvem nas nuvens e nas gotas de água da chuva, formando uma solução com pH inferior a 5,6. Essa deposição ácida é causada principalmente pelas emissões de NO_x e SO₂ (MELO, 2011). Já o ozônio (troposférico), segundo Negri (2002), é formado a partir dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos não reativos (não metanos) sob luz solar.

Visando melhorar a qualidade do ar, iniciaram-se buscas por alternativas que efetivamente reduzam as concentrações desses gases na atmosfera. Entre estas, destaca-se o uso de dióxido de titânio (TiO₂), como uma alternativa tecnológica para mitigar a poluição ambiental causada por óxidos de nitrogênio (NO_x), através da fotodegradação desses gases. Segundo Trichês *et al.* (2010) isso se dá pela conversão fotoquímica do NO_x em íon nitratos, a partir da oxidação fotocatalítica, utilizando dióxido de titânio (TiO₂) como fotocatalisador (TRICHÊS *et al.*, 2010).

2.3 Fotocatálise

2.3.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

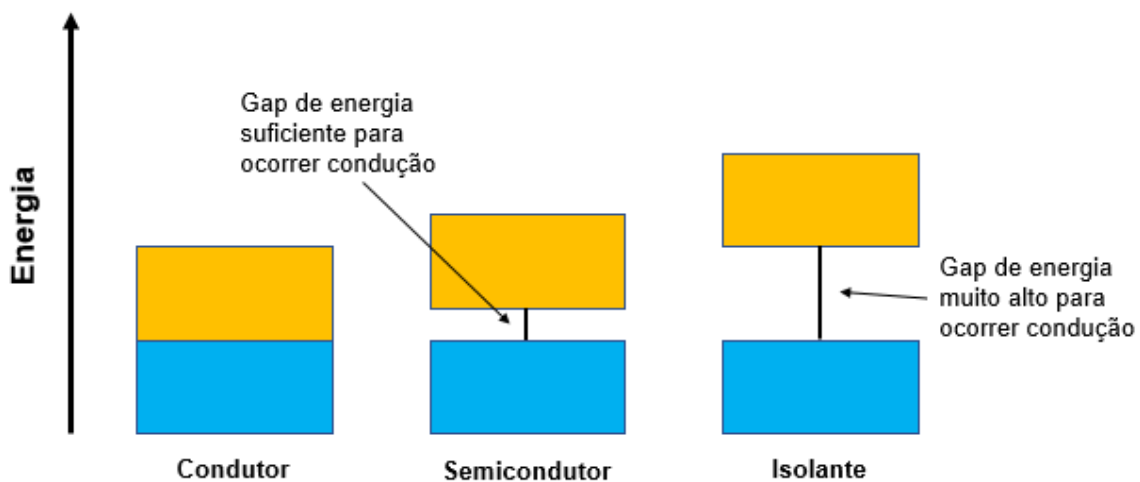
Os processos oxidativos avançados (POA) são caracterizados pela capacidade de gerar radicais hidroxilas (OH⁻) em quantidades suficientes para degradar compostos poluentes. Esses processos podem ser homogêneos ou heterogêneos e utilizar, ou não, a radiação ultravioleta (UV). Nos processos homogêneos, a reação fotoquímica ocorre numa fase única e utiliza como reagentes oxidantes o ozônio e o peróxido de hidrogênio, isolados ou combinados, ou, ainda, o reagente de fenton (solução de peróxido de hidrogênio e um catalisador de ferro) como geradores de radicais, com ou sem radiação UV

(HIGARASHI *et al.*, 2000). A geração dos radicais promove com eficiência os POA e, quanto mais radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (HIGARASHI *et al.*, 2000). O processo oxidativo avançado heterogêneo será discutido no tópico subsequente.

2.3.2 Fotocatálise Heterogênea

Fujishima e Honda descobriram a fotocatalise heterogênea em 1972 (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000), quando realizavam ensaios de fotoxidação da água em eletrodos de TiO_2 . Esse processo vem apresentando resultados promissores no que diz respeito à remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis (MELO, 2011). Foi observado que, quando expostas à radiação UV-A, partículas do semicondutor TiO_2 podem absorver energia suficiente para migrar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Os semicondutores caracterizam-se por possuírem uma camada de valência incompleta e uma camada condutora separada por um espaçamento entre bandas. Nos condutores esse espaçamento é inexistente enquanto que nos isolantes ela é muito grande (MELO, 2011), esse espaçamento pode ser explicado através da Figura 5.

Figura 5 - Níveis energéticos dos materiais.

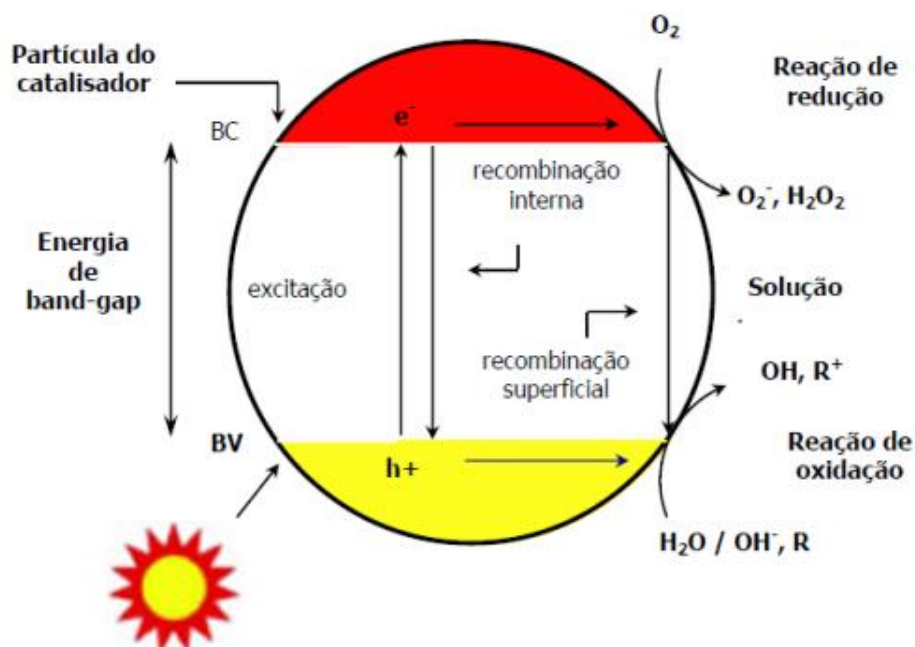


Fonte: A autora.

Para que essa migração aconteça é necessário que a energia de fótons absorvida pelo semiconductor seja maior que a energia de "band gap", que representa a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução do material (HANAOR, 2011), conforme ilustrado na Figura 6.

A migração de elétrons forma pares elétron-lacuna com potencial suficientemente positivo para formar radicais hidroxila ativados a partir das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Figura 6). Em virtude de seu alto potencial oxidante, os radicais hidroxila conseguem se ligar a compostos orgânicos (alcanos, alquenos, álcoois e pesticidas) e inorgânicos, tais como óxidos de nitrogênio e carbono, degradando-os e formando novos compostos termodinamicamente mais estáveis (BEELDENS, 2006). Essa transformação é apresentada pelas Equações 1 a 4. Este é o fenômeno, anteriormente apresentado como processo oxidativo avançado (POA) heterogêneo, e se baseia na geração de radicais hidroxila em quantidades suficientes para a degradação de poluentes (MELO, 2011).

Figura 6 - Partícula do catalisador.



Fonte: A autora.



As Equações 1 a 4 representam o processo de absorção de energia pelo semicondutor (dióxido de titânio), formando o par elétron-lacuna (Equação 1). A seguir, ocorre a formação do radical hidroxila (Equações 2 e 3), a partir da água adsorvida e, posteriormente, ocorre a retirada do elétron da superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron-lacuna o qual resulta na liberação do calor, conforme a Equação 4 (ROMERO *et al.*, 1999). Nesse processo, por não haver consumo de dióxido de titânio, as superfícies apresentam um grau elevado de durabilidade (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

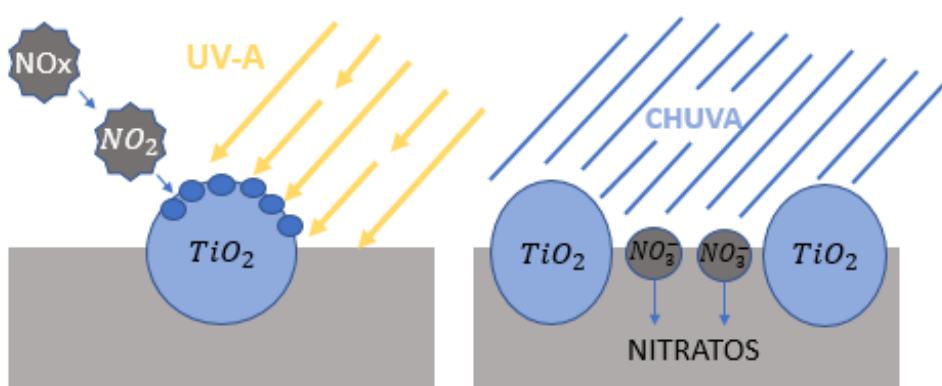
A degradação dos gases NO_x, processo conhecido como desnitrigenização, oferece um modelo adequado para avaliar a capacidade de as superfícies purificarem o ar. Essa desnitrigenização pode ser descrita como uma reação em duas etapas (Equações 5 e 6), que ocorrem na superfície do fotocatalisador.



Os radicais hidroxila livres se originam na superfície das argamassas na presença de umidade, ocorrendo a eletrólise da água combinada. Como mencionado anteriormente, essas hidroxilas agem como um oxidante forte e oxidam o NO para NO₂ na primeira etapa (Equação 5). O NO₂ formado é um precursor chave para uma reação adicional e é oxidado para íons nitrato (NO₃⁻), que podem se ligar aos álcalis dissolvidos na solução dos poros ou, muito provavelmente, podem ser lavados da superfície da argamassa (Figura 7). Essas duas reações (Equações 5 e 6) descrevem os processos na superfície da

argamassa e, portanto, definem os compostos que devem ser medidos. A análise quantitativa dos produtos da reação, considerando a concentração inicial de poluentes, permite avaliar a capacidade de degradação. Além disso, considerando diferentes condições de fluxo bem como as condições do processo é possível avaliar a modelagem do processo de degradação (HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009).

Figura 7 - Principais compostos envolvidos na degradação dos NOx.

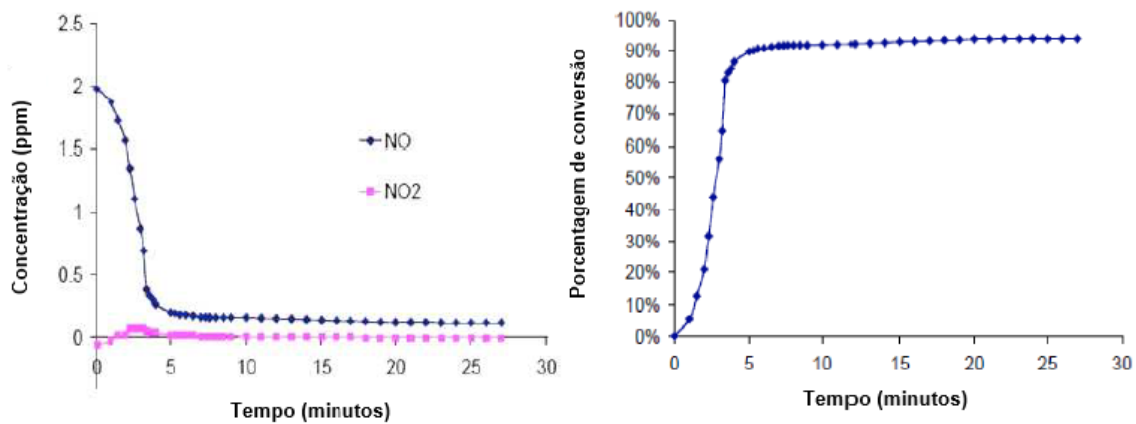


Fonte: A autora.

Casagrande *et al.* (2012) desenvolveram uma pesquisa utilizando argamassas de revestimento com adições de 3, 5, 7 e 10% do TiO₂ P25 da Degussa em relação à massa de cimento das amostras e, em ensaios de degradação NOx aos 28, 60 e 120 dias de idade dos corpos de prova foi revelado que 3% do TiO₂ presente na argamassa foi capaz de degradar 100% de NOx do fluxo gasoso ao qual foi submetido o corpo de prova de argamassa.

Chen e Poon (2011) desenvolveram uma pesquisa utilizando placas de concreto fotocatalíticas sob condições de radiação UV-A de 250W/m, concentração de NO de 2,0 ppm e utilizando TiO₂ – Degussa P25 (mistura de anatásio e rutilo 80-20%), observando uma remoção de 33,33 mg/h/cm² de NO em menos de 5 minutos, com uma queda contínua da concentração do gás até o final do ensaio (Figura 8). Na Figura 8b, pode ser verificada a grande eficiência obtida na taxa de conversão de poluente, chegando a mais de 90%.

Figura 8 - (a) Concentração de NO e NO₂ em função tempo e; (b) Taxa de conversão de poluente.

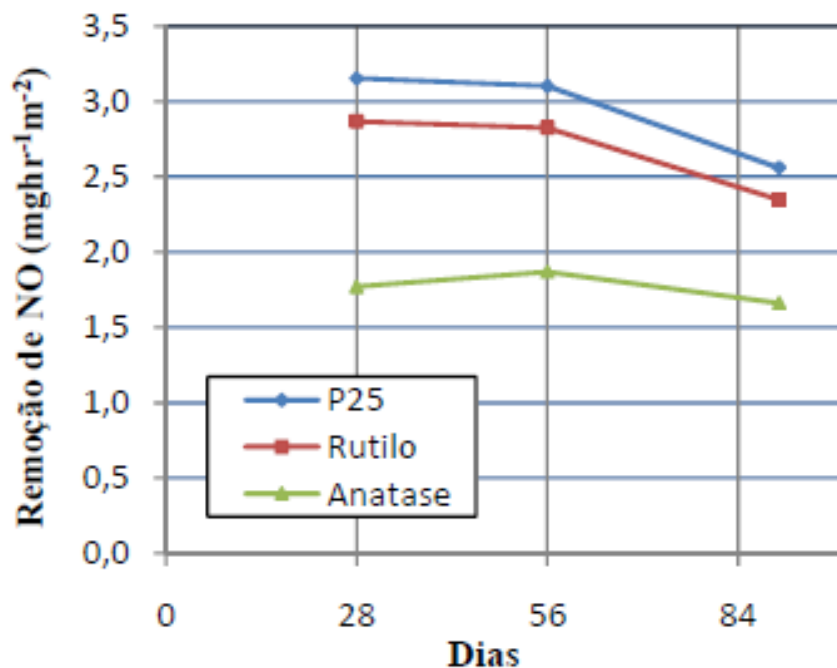


Fonte: CHEN; POON, 2011.

Em outro estudo realizado por Poon e Cheung (2007), observou-se que a degradação do gás NO aumenta com a diminuição do teor de cimento, sendo verificado um aumento de 30% quando a relação cimento/agregado foi reduzida de 1:2 para 1:3. Estes mesmos autores verificaram a eficiência da degradação fotocatalítica do NO ao utilizarem três amostras de TiO₂: uma amostra de Degussa P-25 (mistura de anatásio e rutilo, 80-20%), uma amostra de anatásio, e outra de rutilo e, após 90 dias de idade, foi verificado que a efetividade na remoção do NO da amostra de P-25 foi superior às amostras de rutilo e anatásio em cerca de 8% e 53%, respectivamente, conforme Figura 9. Este resultado difere um pouco do que foi encontrado por diversos autores (BEELDENS, 2006; HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; MELO; TRICHÊS, 2012; CASAGRANDE *et al.*, 2012), que comprovaram que o anatásio é uma fase mais fotoativa, quando comparada ao rutilo, devido a separação de bandas do anatásio ser menor do que a do rutilo, o que confere a fase anatásio um poder redutor maior.

Segundo Melo e Trichês (2012), os principais fatores que influenciam na eficiência da fotocatalise são: combinação dos pares elétron-lacuna, concentração e tamanho dos agregados, características do semiconductor, umidade relativa, intensidade da radiação e fluxo do poluente.

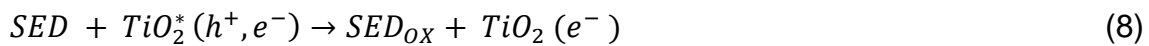
Figura 9 – Valores de remoção de NO em função do tipo de TiO₂ utilizado e da idade dos corpos de prova.



Fonte: POON; CHEUNG, 2007.

Existem muitos métodos diferentes para avaliar a capacidade fotocatalítica de materiais cerâmicos, mas geralmente são necessários equipamentos caros, suporte técnico e um longo tempo de análise. Segundo estudo realizado por Mills *et al.* (2013) foi relatada a presença da atividade fotocatalítica na solução de uma tinta contendo um corante, Resazurina (Rz) e um doador de elétrons de sacrifício (isto é, SED) como, por exemplo, glicerol. A tinta funciona através de um mecanismo foto-redutor que pode ser resumido da seguinte forma: após a fotoexcitação de uma película de fotocatalisador subjacente, os orifícios fotogerados reagem de forma irreversível com o SED no filme de tinta subjacente, enquanto os elétrons fotogerados reduzem o corante Resazurina (Rz, azul) para Resorufin (Rf, rosa) no mesmo filme de tinta. A taxa global da mudança de cor, ou o tempo necessário para mudar de cor, fornece uma medida da atividade fotocatalítica do filme autolimpante subjacente. Em quase todos os casos de filmes auto-limpantes comerciais, o revestimento ativo é o semicondutor TiO₂, e, portanto, a interação entre um filme de

autolimpeza subjacente de titânio e um revestimento de tinta Rz sobrejacente pode ser resumida pelas Equações 7 a 9.



, sendo $h\nu \geq E_{bg}$, E_{bg} é a energia do gap de titânio (3,2 eV para a fase anatásio), o SED_{ox} é ácido glicérico ou gliceraldeído. Deve-se notar que este teste pode não se correlacionar necessariamente com outros testes de atividade fotocatalítica e que tais correlações precisam ser estabelecidas. Outros estudos anteriores revelam que a capacidade fotocatalítica, baseada no uso de tinta orgânica, é linearmente correlacionada com a destruição muito mais lenta de um filme de ácido esteárico (SA) (KRYSA *et al.*, 2011; MILLS *et al.*, 2005).

2.4 Argamassas de Revestimento

As argamassas de revestimento são aquelas utilizadas para cobrir paredes, pisos e tetos, fornecendo acabamento adequado e colaborando para a estanqueidade do sistema de vedação e para o conforto termo-acústico. Desta maneira, para um bom desempenho das argamassas, deve-se atender as propriedades exigíveis finais no estado endurecido, como a porosidade, as resistências mecânica e de aderência, a permeabilidade e o módulo de elasticidade, parâmetros relacionados à durabilidade e conforto das edificações (CARDOSO, 2009).

Para garantir esse bom desempenho, é necessário um desenvolvimento microestrutural quanto ao processo de mistura com a água de amassamento, definindo os estados iniciais da pasta como: homogeneidade, dispersão de partículas e teor de ar incorporado. Essas propriedades têm grande influência quanto ao comportamento reológico das argamassas, fundamental para a aplicação e a minimização dos defeitos relacionados à moldagem.

Os principais aglomerantes utilizados na produção de argamassa são o cimento *Portland* e a cal hidratada, e ambos contribuem de maneira decisiva nas propriedades nos estados fresco e endurecido das argamassas de revestimento, que são classificadas, de maneira geral, conforme a Tabela 1. Neste estudo será utilizada a argamassa de revestimento, visando facilitar a exposição à radiação solar, fundamental para o princípio de fotocatalise.

Tabela 1 - Classificação de argamassas de revestimento.

Argamassas de revestimento de paredes e tetos	Argamassa de chapisco
	Argamassa de emboço
	Argamassa de reboco
	Argamassa de camada única
	Argamassa decorativa monocamada

Fonte: CARASEK, 2007.

A formulação das argamassas geralmente foca nas propriedades finais e no custo dos produtos, e considera secundariamente aspectos como: distribuição granulométrica e comportamento da argamassa do estado fresco. Porém, a utilização de novos materiais como: aditivos orgânicos, diferentes tipos de cimentos com diferentes teores de adições minerais, resíduos industriais (visando incorporar os conceitos de sustentabilidade nas argamassas), aliados ao ritmo de construção e à produtividade da mão-de-obra, contribuíram para uma maior exigência aos critérios sistemáticos e métodos confiáveis para a caracterização e formulação das argamassas (SELMO, 2002).

2.4.1 Hidratação do cimento *Portland*

Para entender como ocorre o processo de endurecimento da argamassa de revestimento é importante entender o processo de hidratação do cimento a partir do contato com a água. A hidratação do cimento *Portland* é complexa pois envolve um conjunto de reações e formação de fases constituintes durante a interação com a água. Embora em cada fase ocorra uma reação característica

com a água, o teor relativo em que estão presentes tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo (CINCOTTO, 2011). A microestrutura das pastas de cimento pode possuir características diferentes, em função da composição química e finura do cimento utilizado, relação água/cimento, uso de adições e procedimento de cura. Contudo, isto não significa que as pastas sejam completamente distintas, pois, no processo de hidratação, existem diversos fatores comuns que se mantêm inalteráveis.

Os silicatos possuem acentuadas características de ligantes hidráulicos estando fortemente relacionados com as propriedades do cimento durante e após a hidratação. Quando misturados com água, a função dos cimentos é aglomerar partículas e ligá-las pela formação de produtos hidratados, por isso, a denominação recebida de ligante hidráulico (CINCOTTO, 2011). Estes materiais, aglomerantes hidráulicos, em contato com a água, tornam-se sólidos e com grande resistência à compressão, à água e sulfatos.

A gipsita, adicionada ao final do processo de produção do cimento, funciona como regulador do tempo de pega, reduzindo a velocidade das reações de hidratação. Quando o cimento entra em contato com a água, os silicatos e aluminatos do cimento *Portland* hidratam-se, formando compostos hidratados. A água favorecerá a dispersão homogênea de todas as partículas, que irão se aglomerar para, em seguida, ligarem-se pela formação dos produtos hidratados (CINCOTTO, 2011). A dissolução das diferentes fases do cimento e do sulfato de cálcio se inicia imediatamente após o contato com a água e acontece até que a solução se sature. Há, assim, um desprendimento de unidades moleculares da superfície do sólido em contato com a água (BULLARD *et al.*, 2011).

A solubilidade de cada uma das fases constituintes do cimento será fator determinante na dissolução, pois, irá gerar íons, a partir dos quais vão se formar os produtos hidratados (CINCOTTO, 2011). Essa solubilidade é denominada difusão, e acontece por meio do transporte de componentes da solução através dos poros da pasta de cimento ou ao longo da superfície do sólido na camada de adsorção (BULLARD *et al.*, 2011).

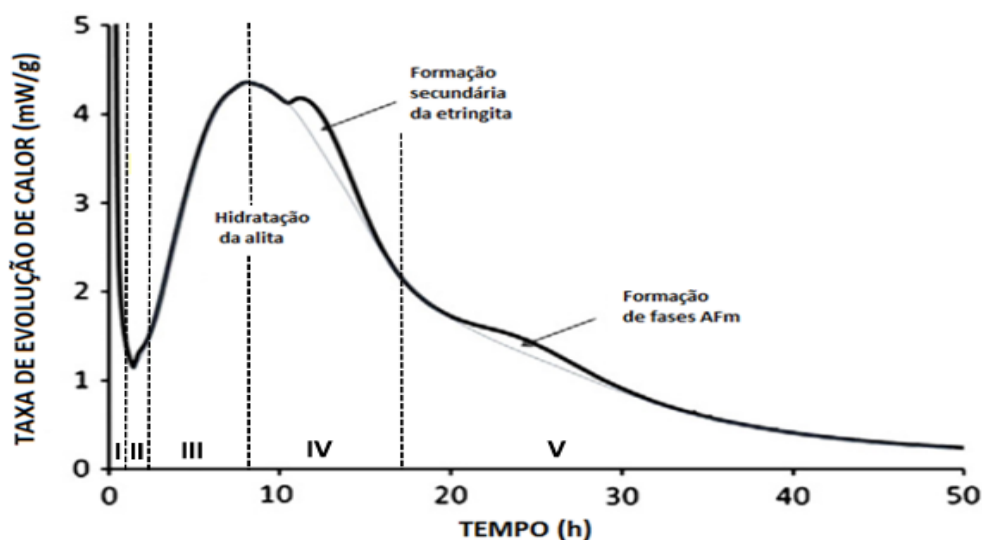
A suspensão inicialmente fluida se tornará enrijecida ao longo do tempo. Segundo Cincotto (2011), o enrijecimento inicial e o endurecimento gradativo

(ganho de resistência) são efeitos da formação dos produtos hidratados, por distintas reações.

Quando o cimento *Portland* reage com a água, os principais produtos formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio ou portlandita (Ca(OH)_2), a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (COSTA *et al.* 2009).

Quarccioni (2008) define que o mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido em cinco estágios: I) estágio inicial, II) período de indução, III) período de aceleração, IV) período de desaceleração e, V) estágio final ou período de reação lenta, conforme pode ser visualizado na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicação das etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final.



Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011).

De acordo com Costa *et al.* (2009), as fases apresentadas na Figura 10 podem ser entendidas da seguinte maneira:

- Fase I – Reações nos primeiros minutos (Pré-indução): reação da água com o aluminato tricálcico (C_3A) e o sulfato de cálcio (CaSO_4), formando-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt); reação

da água com o silicato tricálcico (C_3S), formando um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que se deposita na superfície da partícula, e hidróxido de cálcio (CH), que precipita nos espaços entre as partículas de cimento com uma forma hexagonal;

- Fase II – Período de indução: Continuidade da reação da água com os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S), formando uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula (C-S-H externo);

- Fase III – Período de aceleração: Ocorre a reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF), formando compostos aciculares longos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt). Continua a se formar, nessa fase, o C-S-H externo;

- Fase IV – Período de desaceleração: Continuidade da hidratação lenta, correspondente a reações no estado sólido. Começa a se formar C-S-H interno, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada;

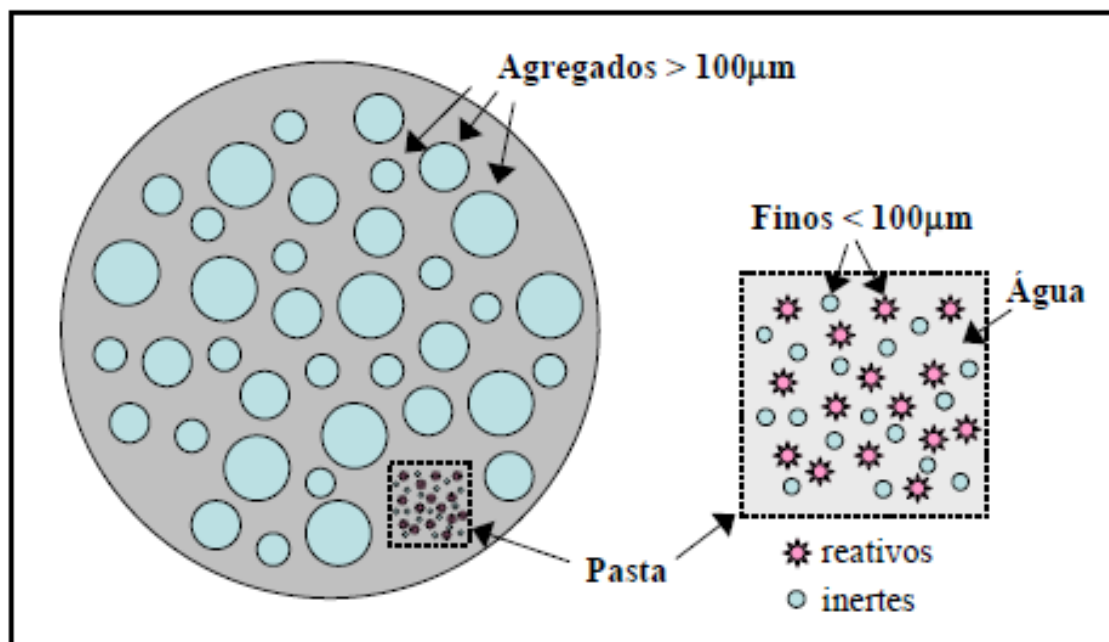
- Fase V - As reações de hidratação são continuadas ao longo de anos, continuando a se formar C-S-H interno, e aparece uma nova fase de aluminato, monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);

Em suma, a microestrutura da pasta de cimento hidratada é constituída por: fases sólidas (essencialmente, C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades) e; fases líquidas e gasosas (no interior dos poros) (SCRIVENER, JUILAND, MONTEIRO, 2015).

2.4.2 Reologia das argamassas de revestimento

As argamassas podem ser descritas como suspensões bifásicas concentradas compostas por uma parte “grossa” inerte (areia), com partículas entre $100\mu\text{m}$ e 2mm aproximadamente, e uma pasta reativa de água e “finos”, geralmente, cimento e cal, conforme a Figura 11.

Figura 11 - Ilustração esquemática, descrevendo a macro e a microestrutura das argamassas.



FONTE: CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005.

Em condições de cisalhamento no estado fluido, a parte das partículas grossas são predominantemente sujeitas aos fenômenos de atrito e impacto, enquanto que na parte fina ($<100\mu\text{m}$) ocorrem os fenômenos de superfície e reações de hidratação (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005). Após a hidratação do cimento, as argamassas passam do estado fresco para o estado endurecido. Durante o estado fresco o comportamento reológico do material se modifica em função dos diversos fatores envolvidos, como dissolução, aglomeração, precipitação de fases hidratadas ligantes, alterações no pH e ação de aditivos (dispersantes, retardadores, etc.) (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Assim, uma argamassa pode ser definida como um material cujas propriedades são determinadas pela interação do conjunto de grãos grossos imersos na matriz fluida (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Quando o comportamento reológico da argamassa não é adequado para a energia de lançamento utilizada, são criados diversos vazios na interface que permanecem até o endurecimento da pasta, o que provoca a redução da área de contato e, conseqüentemente, redução na aderência entre o revestimento e

o substrato. Diante deste fato é necessária uma adequação das características reológicas das argamassas à energia de lançamento da mesma (seja ela manual ou mecânica), fornecendo, assim, melhores condições de processamento para a obtenção das melhores propriedades finais do revestimento. Essas propriedades são determinadas pelas características da formulação ou dosagem (granulometria, composições químicas, e quantidade de água) das argamassas constituídas por cimento *Portland*, cal hidratada, areia e água, podendo conter adições minerais e/ou aditivos orgânicos (plastificantes, lubrificantes) (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005).

Os principais itens de desempenho das argamassas de revestimento estão relacionados a propriedades finais no estado endurecido, como a porosidade, a resistência de aderência à tração, a resistência à tração, o módulo elástico e a permeabilidade, parâmetros importantes para promover maior durabilidade nos elementos de construção. As argamassas são aplicadas no estado fresco e o comportamento destas no estado fresco é de suma importância para possibilitar uma boa trabalhabilidade na moldagem, sem defeitos, o que minimiza a ocorrência de patologias nos revestimentos após endurecimento, tais como manchas, fissuras e descolamentos (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005).

A argamassa, de forma ideal, deve apresentar um comportamento pseudoplástico para facilitar o espalhamento, o nivelamento e o acabamento, bem como uma boa tensão de escoamento, visando manter-se estável após as etapas citadas. Contudo, a generalização do comportamento ideal para argamassas é limitada considerando que cada método de aplicação e finalidade podem requerer características particulares do material (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005).

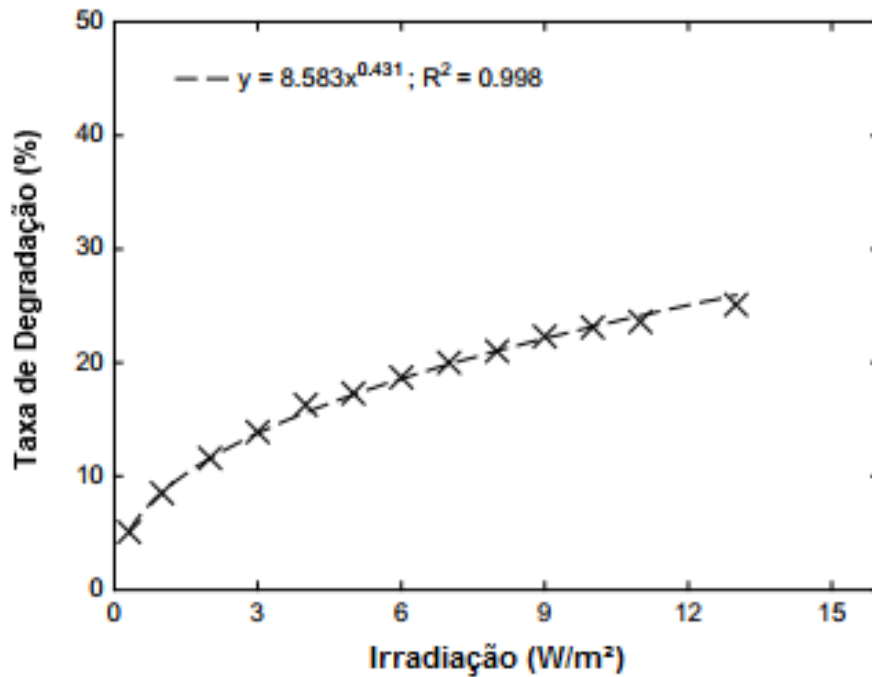
A falta de aderência é uma patologia no revestimento, sendo considerada frequente e grave e podendo causar prejuízos financeiros e estéticos aos fabricantes dos insumos, usuários e construtoras, além de causar riscos à população. Essas falhas são causadas, geralmente, por defeitos na interface argamassa/substrato, originados no momento da aplicação (ANTUNES, 2005).

2.4.3 Argamassas Fotocatalíticas

Estudos de Husken, Hunger e Brouwers (2009), Yu e Brouwers (2009), Melo e Trichês (2012) e Casagrande *et al.* (2012) apontam a eficácia da incorporação de partículas de dióxido de titânio na promoção da atividade fotocatalítica na superfície de matrizes cimentícias. As argamassas produzidas apresentam a capacidade de degradar moléculas de compostos poluentes, tais como óxidos de nitrogênio e enxofre, promovendo uma diminuição na concentração de tais gases presentes no ambiente. Além disso, a capacidade de degradação de moléculas aderidas em sua superfície confere a essas argamassas a possibilidade de realizar autolimpeza (CASAGRANDE, 2012). Uma vez aspergidas com tintas de base polimérica e expostas à radiação UV-A (natural ou artificial), argamassas com a incorporação de dióxido de titânio conseguem, através dos processos oxidativos avançados (item 2.3.1), agir degradando o filme polimérico formado, de maneira espontânea, em suas superfícies.

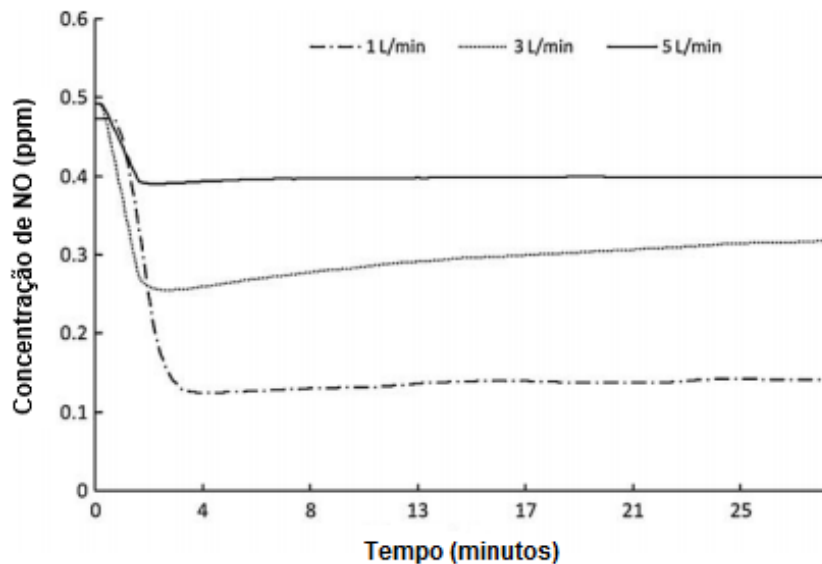
A eficiência do processo de fotocatalise em argamassas de revestimento está diretamente associada aos aspectos ambientais aos quais o revestimento está submetido. De maneira geral, sabe-se que o aumento da intensidade da radiação UV-A favorece o processo de fotocatalise (Figura 12) (HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009) e, por outro lado, o aumento no fluxo do poluente dificulta sua degradação na superfície das argamassas (Figura 13) (YU; BROUWERS, 2009).

Figura 12 - Taxa de degradação de NOx em função da intensidade de radiação UV-A.



Fonte: Adaptado de HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009.

Figura 13 - Influência da taxa de fluxo (l/min) na degradação dos gases NOx (ppm), em função do tempo.



Fonte: Adaptado de YU; BROUWERS, 2009.

A umidade relativa do ar e a concentração do poluente degradado tendem a favorecer a ocorrência da reação, havendo, porém, um limite acima do qual

qualquer aumento de ambos parâmetros não produzirá efeito na intensidade da reação fotocatalítica. Isso acontece em virtude da disponibilidade limitada de sítios ativos, regiões na superfície da argamassa com a capacidade de promover a reação (SIKKEMA; ONG; ALLEMAN, 2015).

Outro aspecto importante para a dinâmica da reação são as características do semiconductor. A quantidade de energia necessária para promover a migração dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron-lacuna e possibilitando a formação de radicais hidroxila, é de fundamental importância para a escolha desse material. No caso do dióxido de titânio, a faixa UV-A é de particular interesse. Essa faixa é composta por comprimentos de onda que variam de 315 a 400 nm e sofrem pouca absorção por parte do ozônio atmosférico. Além disso, o dióxido de titânio é um fotocatalisador altamente estável quimicamente e não é consumido na reação, assim, mesmo adicionado em pequenas quantidades, garante a continuidade do processo (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000).

O uso dessa tecnologia na produção de fachadas autolimpantes, bem como na degradação de poluentes em regiões industrializadas, é uma possibilidade factível e extremamente interessante no contexto da preocupação ambiental que se vive atualmente nas grandes cidades. A redução da concentração de óxidos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, pode contribuir de maneira significativa na qualidade ambiental de regiões próximas a indústrias visto que tais óxidos favorecem a ocorrência de chuva ácida, fenômeno que acarreta graves problemas a solos, vegetações, edifícios, monumentos e à saúde humana (CASAGRANDE, 2012).

A aplicação do princípio da fotocatalise aos materiais da construção civil, particularmente às argamassas de revestimento, ocorreu de forma pioneira no Japão, na década de 1990. A argamassa com efeito fotocatalítico foi desenvolvida e patenteada em 1996, na Itália, pelo *Italcementi Group*, que tem empresas subsidiárias em 19 países, de vários continentes (Europa, América do Norte, África e Ásia). Esta argamassa foi aplicada na produção de fachadas autolimpantes, na construção da igreja *Dives in Misericórdia* (Figura14), em Roma, Itália (1996), seguido do *Cité des Arts et de la Musique*, em Chambéry,

França (Figura 15), construída em 1999, cujo desempenho autolimpante está sendo monitorado por meio do uso de um colorímetro, desde 2005, não apresentando alterações na cor das fachadas após sete anos. Porém, Maury e De Belie (2010) constataram uma mudança perceptível de cor após sete anos de exposição. Para estes autores a presença de TiO_2 na argamassa foi eficaz, pois retardou a mudança da coloração na fachada. O escurecimento observado demanda ações de manutenção para recuperar sua aparência original, mesmo com a adição de TiO_2 na sua formulação.

Figura 14 – Argamassa de revestimento decorativa monocamada com cimento *Portland* branco, aditivado com propriedades fotocatalíticas na Igreja do Jubileu em Roma.



Fonte: ITALCEMENTI, 1996.

Figura 15 - Argamassa de revestimento decorativa monocamada com cimento Portland branco, aditivado com propriedades fotocatalíticas na *Cité des Arts et de La Musique*, em Chambéry, França.



Fonte: ITALCEMENTI, 1999.

3. METODOLOGIA

Com o objetivo de verificar a eficácia da fotocatalise em argamassas de revestimento, foi desenvolvido um programa experimental que possibilitou a caracterização dos materiais utilizados para formulação das argamassas e a sua produção no Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMA/UFBA). Neste sentido, foram necessárias as seguintes etapas: caracterização das matérias-primas utilizadas, análise da hidratação do cimento *Portland* branco, análise reológica das argamassas, caracterização das argamassas de revestimento nos estados fresco e endurecido, visando analisar suas propriedades físicas, mecânicas e de revestimento (estado aplicado). Posteriormente, as argamassas de revestimento foram analisadas quanto a sua capacidade fotocatalítica e durabilidade.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para realização desta pesquisa foram: água de amassamento, cimento *Portland* branco, cal hidratada, minério não reagido (MNR), areia, dióxido de titânio, azul de metileno, resazurina, glicerol, hidroxietilcelulose e surfactante de polissorbato 20.

3.1.1 Água de Amassamento

Para a confecção das argamassas foi utilizada água potável, proveniente do sistema público de abastecimento de água da cidade de Salvador-Bahia (EMBASA), necessária para garantir a trabalhabilidade e consistência das argamassas.

3.1.2 Cimento Portland branco

Foi utilizado o cimento *Portland* branco (CPB-40) CEMEX TOLTECA, fabricado no México e fornecido pela CONCREMASSA. Esse cimento foi

utilizado devido à sua cor, que proporciona maior contraste em relação ao pigmento utilizado para a realização dos ensaios de fotocatalise.

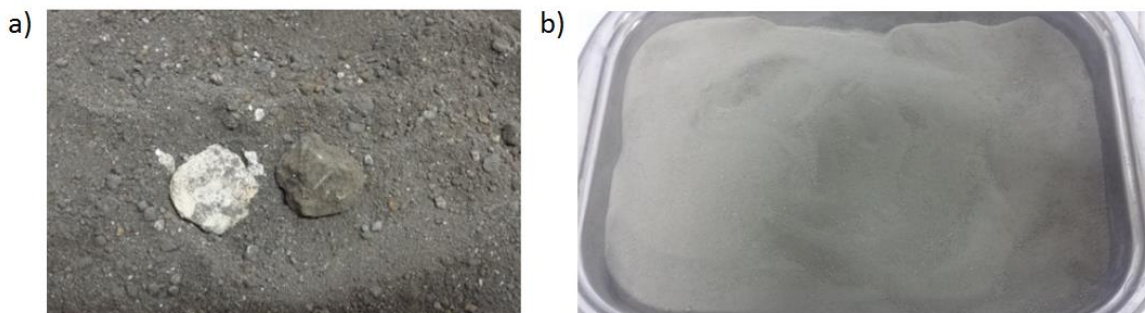
3.1.3 Cal Hidratada

A cal hidratada utilizada foi fabricada pela QUALITYCAL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, sendo do tipo CH-II.

3.1.4 Resíduo da produção de dióxido de titânio (MNR)

O minério não reagido (MNR), resíduo utilizado neste estudo, foi gerado e fornecido pela Cristal Pigmentos do Brasil S.A., e coletado conforme amostragem de resíduos especificada na NBR 10007 (ABNT, 2004). Foi observado, no momento das coletas, que o resíduo apresentava granulometria irregular, com algumas impurezas e contaminação superficial (Figura 16a). Para a caracterização e utilização do resíduo foi realizado um beneficiamento através de secagem em estufa, a uma temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas, moagem em moinho de bolas por um período de 30 minutos, além de peneiramento em abertura de malha de 600 μm , tendo sido essa a condicionante para a utilização do material (Figura 16b).

Figura 16 - Minério não reagido (MNR) (a) Antes dos processos de homogeneização, secagem e moagem, e (b) Depois do beneficiamento.



Fonte: A autora.

3.1.5 Areia

A areia utilizada foi proveniente da jazida localizada no município de Camaçari, região metropolitana de Salvador-Bahia.

3.1.6 Dióxido de Titânio de Elevada Pureza

Neste trabalho, foi utilizado o dióxido de titânio P25 da Degussa fornecido pelo Laboratório de Cerâmica da Universidade de Aveiro, Portugal, que tem uma maior porcentagem da fase anatásio (70% anatásio, 30% rutilo) (WERLE, 2015), e partículas nanométricas, visando verificar a influência dessa fase nas propriedades fotocatalíticas das argamassas.

3.1.7 Outros Compostos Químicos

Para realização dos ensaios de fotocatalise foram utilizados os Compostos Orgânicos azul de metileno e a resazurina fornecidos pela Êxodo Científica.

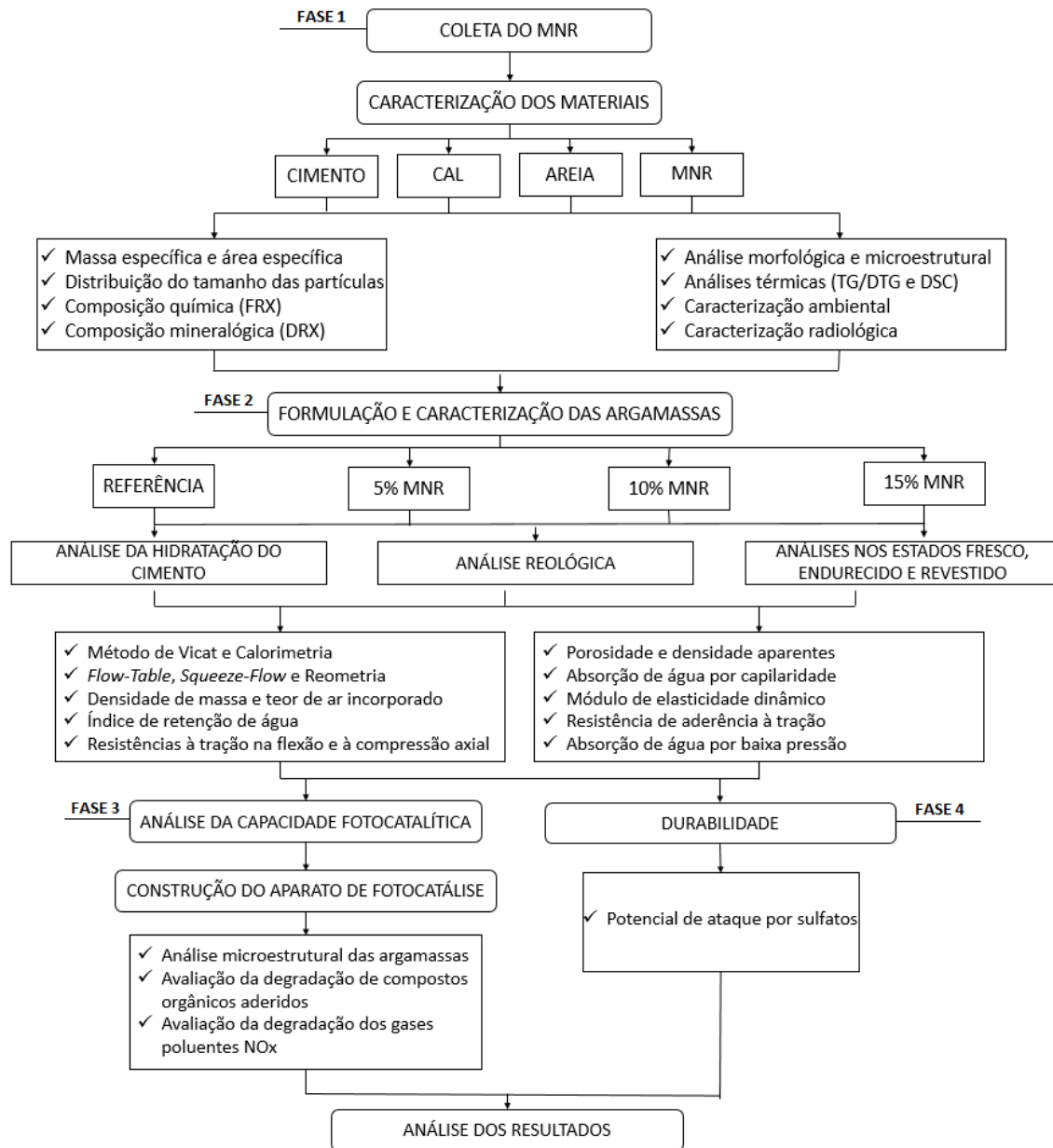
O glicerol, o hidroxietilcelulose ($C_{58}H_{114}O_{26}$) e o surfactante polissorbato 20 utilizados foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, O₂ Científica e Samsung Chemicals, respectivamente.

3.2 Métodos

As argamassas de revestimento foram confeccionadas com traço de 1 : 1 : 5 : 1,3 (cimento *Portland* branco: cal hidratada: areia: água) em massa, definido por meio do Método de Selmo (1989) (CARASEK, 2007), com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação a massa do cimento. Posteriormente, as argamassas foram misturadas em uma argamassadeira de bancada, tipo planetária, de acordo com procedimento preconizado pela NBR 13276 (ABNT, 2005).

A metodologia foi dividida em quatro fases e está ilustrada no fluxograma da Figura 17, sendo melhor detalhado posteriormente.

Figura 17 - Fluxograma do programa experimental.



Fonte: A autora.

• **Fase 1** – Caracterização dos materiais: Abrange todos os ensaios de caracterização dos materiais, incluindo o MNR. O cimento *Portland* branco, a cal hidratada e a areia foram caracterizadas fisicamente, e as amostras de MNR foram caracterizadas quanto às suas propriedades físicas, químicas, mineralógicas, ambientais e radiológicas;

• **Fase 2** – Caracterização das argamassas: Foram moldadas pastas e argamassas com adições de MNR, nos teores de 5%, 10% e 15%, em relação à

massa de cimento, além da pasta e argamassa de referência. Em seguida, as pastas e argamassas de revestimento foram avaliadas nos seus estados fresco e endurecido e aplicado.

• **Fase 3** – Construção do aparato de fotocatalise e ensaios fotocatalíticos: nesta etapa foi construído um aparato de fotocatalise de alta precisão e as argamassas de revestimento foram avaliadas quanto a sua capacidade fotocatalítica através dos ensaios de degradação de compostos orgânicos aderidos na superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno) e de óxidos de nitrogênio (NOx).

Fase 4 – Análise de Durabilidade: as argamassas foram avaliadas quanto à expansão de ataque por sulfatos, em função do elevado teor de óxidos de enxofre no MNR.

3.2.1 *Caracterização dos Materiais*

3.2.1.1 Massa Específica

As massas específicas do MNR, do cimento *Portland* branco (CPB), da cal hidratada e da areia foram determinadas por meio da técnica de Picnometria a gás hélio, utilizando o aparelho AccuPyc 1330 V2.01, da Micromeritics, do Laboratório de Ensaios em Durabilidade dos Materiais (LEDMA/UFBA).

A determinação da massa específica dos constituintes das argamassas é muito relevante, pois, através dela é possível calcular o consumo de materiais na mistura. A massa específica é definida como a massa do material, incluindo os poros internos, por unidade de volume. Este parâmetro é utilizado para efeitos de dosagem de argamassas e concretos (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para realização desta técnica, o volume da amostra, incluindo os poros, é relacionado com a variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. O gás hélio é utilizado pois, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, determinar o volume do sólido com mais precisão (RIBEIRO, 2010).

3.2.1.2 Área Superficial Específica

A área superficial específica é um indicativo da finura e, conseqüentemente, da reatividade de um material. Quanto maior a superfície específica, mais finas são as partículas que o constituem e, no caso de um material reativo, maior será a sua reatividade. Por outro lado, ao apresentar maior área superficial específica, os agregados constituídos de partículas muito finas exigem maior quantidade de aglomerante e água nas misturas, para molhamento.

Desta forma, foram obtidas as áreas superficiais do MNR, do cimento *Portland* branco, e da cal hidratada através do Método de Blaine, utilizando para isto um analisador de área superficial automático da marca Acme1, modelo BSA1, do LEDMa/UFBA. Este método determina o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada da amostra compactada, de dimensões e porosidade especificadas.

3.2.1.3 Distribuição do Tamanho de Partículas

Para determinação da distribuição do tamanho das partículas do cimento *Portland* branco, da cal, da areia e do MNR foi utilizado um granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1180, com faixa de detecção entre 0,04 a 2500 μm , do Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A distribuição granulométrica está associada à área específica, pois, quanto menor o tamanho dos grãos do material, maior será a sua superfície específica, e conseqüentemente, maior será a velocidade das reações de hidratação do cimento *Portland* (COSTA, 2013).

O granulômetro permite o cálculo do tamanho das partículas com base na taxa de sedimentação destas, quando dispersas em um fluido. Através da incidência de um feixe de raios X, o equipamento determina a concentração de partículas em função da velocidade de sedimentação. Os dados são, então, interpretados com base na lei de Stokes.

3.2.1.4 Composição química

A composição química do MNR foi obtida através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Neste ensaio, a amostra é pulverizada e, então, é irradiada com raios X. A energia dos raios X é absorvida pela amostra, gerando vacâncias nas camadas eletrônicas dos átomos constituintes da amostra. O resultado é a emissão de um espectro que é característico de cada elemento presente na amostra. A espectroscopia por fluorescências de raios X envolve a identificação de várias linhas espectrais com os elementos responsáveis por gerá-las (KLEIN; HURLBUT, 1993).

Para realizar esse ensaio foi utilizado o equipamento FRX S2 Ranger da BRUKER (Figura 18a), disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA), onde foram confeccionadas as amostras com aproximadamente 40 mm de diâmetro e 4 mm de altura, afim de serem inseridas no porta amostras (Figura 18b).

Figura 18 - a) Espectrômetro de FRX S2 Ranger Bruker, utilizado para determinação da composição química das matérias primas, e (b) amostra posicionada.



Fonte: A autora.

3.2.1.5 Composição Mineralógica

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar e quantificar as fases cristalinas do MNR. Para tal, foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker (Figura 19), do LEDMa/UFBA, com tubo de alvo de cobre de 30 kV e 10 mA, com comprimento de onda (λ) igual a 0,15406 nm, sem sistema de

filtragem com monocromador secundário. Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 2θ de 5° a 80° , modo contínuo a $0,004^\circ/s$. As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados no sistema COD (Crystallography Open Database) e quantificadas com auxílio do software TOPAS, que se baseia no método de Rietveld e sistema CIF (Crystallography Information File). De acordo com Gobbo (2009), o método de Rietveld consiste em reduzir a diferença entre os espectros medidos e calculados em um difratograma, permitindo refinar não somente os parâmetros geométricos das fases presentes, como também considerar fases cristalográficas.

Figura 19 - Difratômetro D2 Phaser Bruker utilizado para a avaliação das características mineralógicas do MNR.



(A)

(B)

Fonte: A autora.

A identificação de fases cristalinas de um material é feita através da incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda λ , a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg. Este feixe é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, ocorrendo interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas. As interferências construtivas produzem reflexões em certas direções de acordo com a lei de Bragg (Equação 10) (GOBBO, 2003; RIBEIRO, 2010).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (10)$$

, em que “n” é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda característico do feixe, “d” é a distância entre os planos de átomos e θ é o ângulo de incidência do feixe.

A partir deste princípio, obtêm-se informações relativas às distâncias interplanares dos planos cristalográficos e à intensidade da reflexão, possibilitando, assim, a identificação das estruturas cristalinas (RIBEIRO, 2010).

3.2.1.6 Análise Morfológica e Microestrutural

A morfologia do MNR foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica utiliza um feixe de elétrons, que varre a superfície da amostra, provocando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada (RIBEIRO, 2010). O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL JSM 6610 (Figura 20), com tensão de 20 kV, detector de sinais EDS (Energy Dispersive X-ray Detector, EDX ou EDS) e revestimento de ouro.

Figura 20 - Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6610 utilizado para a avaliação da morfologia do MNR.



Fonte: A autora.

Em geral, o contraste entre as diferentes fases pode ser distinguida em escala de cinza, já que a intensidade dos elétrons retroespehados, e conseqüente brilho na imagem, de uma determinada região da amostra depende do número atômico do material que compõe esta região (TAYLOR, 1997).

No momento em que um feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de Raios-X e detectada pelo EDS. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. (LUIZ *et al.*, 2015). Esta técnica foi empregada para determinar a composição química pontual da amostra, através da identificação e quantificação dos elementos químicos presentes.

3.2.1.7 Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)

As curvas de termogravimetria, termogravimetria derivada (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) do MNR foram obtidas numa termobalança da marca Sartorius, modelo MSU225P-1CE-DU, que possui resolução de 0,00001g. O intervalo de temperatura do ensaio foi de 25°C até 1400°C, com amostras de 50 mg e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizado um cadinho de platina para condicionamento da amostra e a atmosfera do ensaio foi de nitrogênio (inerte), com temperatura ambiente entre 24 e 24,5°C, umidade relativa entre 40 e 52%.

Para a realização das análises térmicas (DSC) foi utilizado o equipamento Netzsch-Gerätebau GmbH - STA 409 PC Luxx e a Balança Sartorius MSU225P-1CE-DU com resolução de 0,00001g. Os procedimentos foram realizados conforme normas ISO 11358/14 (*Thermogravimetric Analysis, TGA*) e ASTM E793-06/12 (*Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry, DSC*) para determinação de perdas de massa, temperaturas e entalpias relacionadas a eventos térmicos apresentados pela amostra.

As termobalanças são equipamentos que permitem a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição da amostra (IONASHITO, 2005).

Já a DSC é outra técnica de análise térmica na qual obtém-se a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, em função da temperatura à qual estes são submetidos durante o ensaio. A partir desta técnica, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, entre outras (IONASHITO, 2005).

Esses ensaios fornecem parâmetros capazes de identificar fenômenos físicos e químicos relevantes para a determinação da composição do material e de seu comportamento sob condições específicas de serviço.

3.2.1.8 Caracterização Ambiental

A caracterização ambiental do minério não reagido foi realizada no Laboratório Plantec, localizado em Itacemópolis-SP, em procedimento de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). Segundo esta Norma, os resíduos podem ser classificados em: classe I (resíduo perigoso); classe II A (resíduo não perigoso e não-inerte); e classe II B (resíduo não perigoso e inerte). Esta classificação é obtida através de ensaios de inflamabilidade, corrosividade (pH), reatividade, toxicidade, patogenicidade, lixiviação - NBR 10005 (ABNT, 2004) e solubilização - NBR 10006 (ABNT, 2004), conforme Figura 1.

3.2.1.9 Caracterização Radiológica

A ilmenita, matéria-prima do processo de geração do MNR, apresenta teores medianos de alguns isótopos radioativos como Urânio, Tório, Chumbo e Rádio. Destes, o Urânio e o Tório são solúveis em ácido sulfúrico, utilizado na etapa de sulfatação, e, portanto, é esperado que a maior parte destes isótopos fiquem no licor e no MNR em baixas concentrações. Porém, os isótopos de Rádio

e Chumbo possuem baixa solubilidade no ácido sulfúrico, e, portanto, é esperado que a maior percentagem fique no resíduo (75 – 95% para o Rádío) (McNULTY, 2007).

Em estudo com resíduo da indústria de dióxido de titânio que emprega a sulfatação, semelhante ao MNR, analisado neste estudo, Gázquez *et al.* (2011) encontraram uma concentração de ^{228}Ra de, aproximadamente, 2,6 Bq/g, o que é, segundo os autores, 100 vezes maior do que o valor encontrado em solos típicos. Os autores encontraram, ainda, concentrações de ^{226}Ra de 0,82 Bq/g. Estes resultados mostram concentrações menores dos isótopos de Urânio (0,210 Bq/g para ^{238}U e 0,240 Bq/g para ^{234}U) e Tório (0,350 Bq/g para ^{232}Th , 0,045 para ^{230}Th e 0,680 Bq/g para ^{228}Th).

A radioatividade do resíduo pode vir a ser um empecilho para certas utilizações, portanto, foram realizados ensaios de espectrometria gama (para a quantificação de isótopos radioativos da série de decaimento do Urânio e do Tório) e radioquímica (para a quantificação mais precisa dos isótopos radioativos ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb). Para estes ensaios, os três lotes do resíduo foram homogeneizados em proporções iguais de forma a resultar em uma amostra representativa dos três lotes.

Os ensaios de caracterização radiológica foram realizados no Instituto Nacional de Radioproteção e Dosimetria (IRD), no Rio de Janeiro/RJ.

a) Espectrometria gama

A técnica da espectrometria gama se baseia na geração de um pulso eletrônico, proporcional à energia dos raios gama emitidos pela fonte a ser medida. Detectores captam os raios gama emitidos pelos diferentes elementos radioativos na amostra, e então, como cada elemento emite raios gama característicos, é possível fazer a identificação e a quantificação destes elementos.

O sistema de espectrometria gama consiste em um detector (cristal de germânio), que é mantido a uma temperatura constante de -190°C , um pré-amplificador, uma fonte de alta tensão, um amplificador, um analisador multicanal (MCA) e uma blindagem ao redor do detector, composta de chumbo

e uma camada de cobre, que tem o objetivo de reduzir a interferência de radiação externa. Por fim, é utilizado um software de aquisição e análise do espectro (GILMORE; HEMINGWAY, 1995).

A análise foi realizada para identificar os isótopos radioativos, das cadeias de decaimento do Urânio e do Tório, de maiores percentuais. Antes da análise, as amostras foram acondicionadas em recipientes, lacradas e colocadas no interior da blindagem, diretamente sob o detector.

b) Radioquímica

Pode-se realizar procedimentos químicos de separação e concentração de elementos radioativos para aumentar, assim, a sensibilidade dos métodos analíticos empregados (espectrometria gama).

Depois de separar os elementos radiativos desejados (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb), as amostras foram submetidas a análises de espectrometria gama para uma quantificação mais precisa.

3.2.2 *Análise da influência da adição do MNR na hidratação do cimento Portland branco*

Após a caracterização dos materiais, foi analisada a influência da adição de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação à massa de cimento *Portland* branco, na hidratação do cimento *Portland* branco, por meio dos Método de Vicat e ensaios calorimétricos.

3.2.2.1 Método de Vicat

O início e fim de pega das argamassas são estágios que representam a perda da trabalhabilidade, e o desenvolvimento da resistência mecânica. Esses dois estágios são, quase universalmente, determinados pelo aparelho de Vicat, que mede a resistência de uma pasta de cimento de consistência padrão à penetração de uma agulha sob uma carga total de 0,3 quilogramas-força (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para a determinação dos tempos de início e fim de pega das argamassas e avaliação da influência do MNR nestas propriedades, foi utilizado o método de Vicat, segundo a NBR NM 65 (ABNT, 2017).

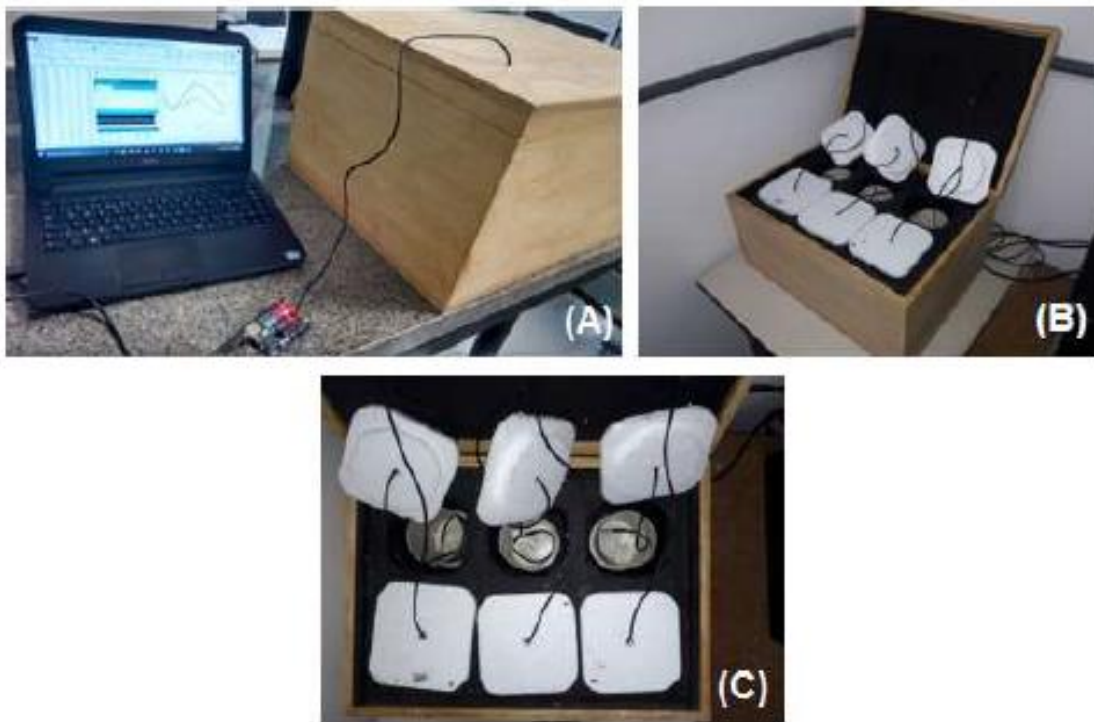
O procedimento consiste em preparar a pasta de cimento com a água de consistência normal. Em seguida, preenche-se o molde e faz-se penetrações com a agulha de Vicat em tempo normalizados até que esta penetre na pasta até (6 ± 2) mm da base. Observa-se, neste momento, o início de pega. A seguir, troca-se a agulha por outra, de maior precisão, e inverte-se o tronco de cone contendo a pasta. Quando a penetração for de apenas 0,5 mm em relação ao topo da amostra, é caracterizado o tempo de fim de pega. Para a realização do ensaio, foi utilizado o aparato de Vicat automático para cimento da Solotest.

3.2.2.2 Calorimetria

A técnica da calorimetria foi utilizada para acompanhar a influência da adição do MNR nas reações de hidratação das pastas com e sem adição do resíduo. Essa técnica é bastante útil no estudo da influência de aditivos na hidratação do cimento, uma vez que os efeitos de aceleração e retardo na hidratação são possíveis de serem identificados nas curvas obtidas nos ensaios (SILVA; BRITO; DHIR, 2016).

Para a realização deste ensaio, foi utilizado um calorímetro semi-adiabático desenvolvido no Laboratório de Ensaio em Durabilidade dos Materiais (LEDMA) da Universidade Federal da Bahia, como pode ser observado na Figura 21. Os sensores utilizados para o monitoramento do calor de hidratação são os sensores digitais de temperatura DS18B20 e a aquisição dos dados é feita através do Arduino UNO, plataforma de prototipagem eletrônica de hardware livre e de placa única. O monitoramento das temperaturas foi realizado durante 48 horas, aproximadamente.

Figura 21 - Calorímetro utilizado na realização dos ensaios de avaliação do tempo de pega das argamassas com MNR (A) Conexão e monitoramento das medidas; (B) Configuração interna do calorímetro; (C) Localização dos sensores de temperatura.



FONTE: A autora.

3.2.3 Caracterização das argamassas no estado fresco

Em seguida, as argamassas de referência, com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação à massa de cimento *Portland* branco foram caracterizadas no estado fresco, por meio da: avaliação reológica (*Flow Table*, *Squeeze Flow* e Reometria Rotacional); determinação da densidade de massa, teor de ar incorporado e índice de retenção de água.

3.2.3.1 Avaliação reológica das argamassas – Flow Table, Reometria Rotacional e Squeeze-Flow

As argamassas devem apresentar um comportamento pseudoplástico para facilitar o espalhamento, nivelamento e acabamento, e ter elevada viscosidade ou tensão de escoamento mínima para manter-se estável após o

acabamento (CARDOSO, 2009). Essa avaliação foi realizada por meio da determinação do índice de consistência (*flow table*), de acordo com a NBR 13276 (ABNT, 2005) e foi complementada por meio do ensaio de *Squeeze-flow*, conforme NBR 15839 (ABNT, 2010) e da reometria rotacional.

O método *flow-table* consiste em medir o espalhamento horizontal de uma argamassa moldada na forma de um tronco de cone padrão, onde o material é submetido a sucessivos impactos após a retirada do molde. Esse método apresenta a vantagem de ser dinâmico, e avaliar a consistência e a plasticidade das argamassas, medindo o seu espalhamento horizontal no estado fresco, além de avaliar, também, qualitativamente, a tendência de segregação de fases, em decorrência da energia aplicada (impactos). Apesar de tradicional, esta técnica é limitada, pois, trata de um método monoponto, ou seja, é um método que mede o fluxo da matéria por meio de uma única taxa de cisalhamento (BANFILL, 2005).

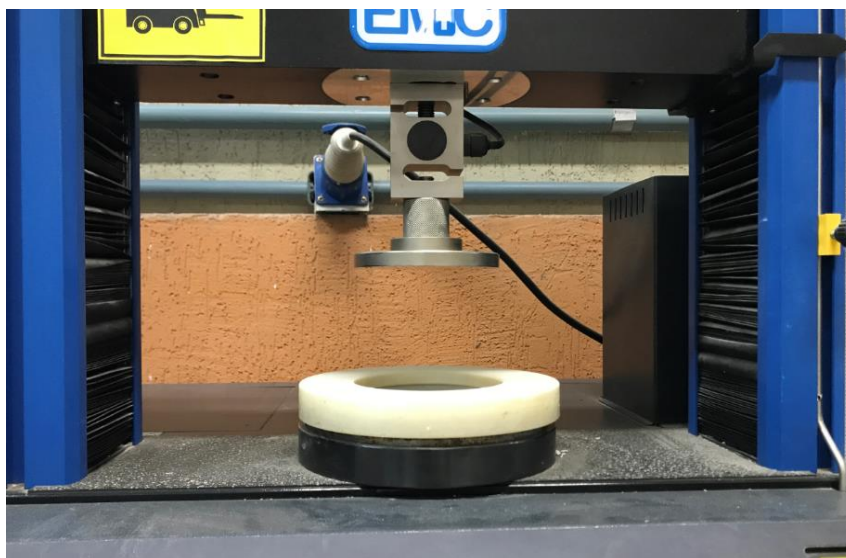
Diante disto, foram realizados, também, os ensaios de *Squeeze-flow*, que, segundo Cardoso (2009), são uma boa alternativa para a avaliação do comportamento reológico de argamassas e de outros materiais de construção, principalmente quanto à aplicação. Este ensaio apresenta uma boa relação com a percepção do pedreiro, principalmente, nas etapas de lançamento e aperto. Argamassas que apresentam uma deformação menor no *squeeze-flow*, necessitam de maior esforço da mão-de-obra durante a aplicação, resultando em menor produtividade (CARDOSO, 2009).

O ensaio consiste em comprimir uma amostra entre duas placas paralelas. Em seguida, é definida a velocidade de deslocamento da parte superior da prensa (punção), e então, o equipamento monitora constantemente a carga necessária para tal deslocamento. Programas computacionais geram curvas de carga em função do deslocamento e, através da análise destas curvas, é possível tirar conclusões a respeito do comportamento reológico do material.

Os ensaios de *Squeeze-flow* foram realizados seguindo as recomendações da NBR 15839 (ABNT, 2010), quinze minutos após a mistura, e utilizando uma máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 23-10 (Figura 22), com controle de deslocamento e célula de carga de 5 kN. A velocidade de

deslocamento utilizada foi de 0,1 mm/s, e os ensaios foram interrompidos ao se atingir uma carga de 1 kN ou ao se chegar a um deslocamento de 9 mm.

Figura 22 - Aparato de ensaio de reologia, *squeeze-flow*, de acordo com a NBR 15839 (ABNT, 2010).



FONTE: A autora.

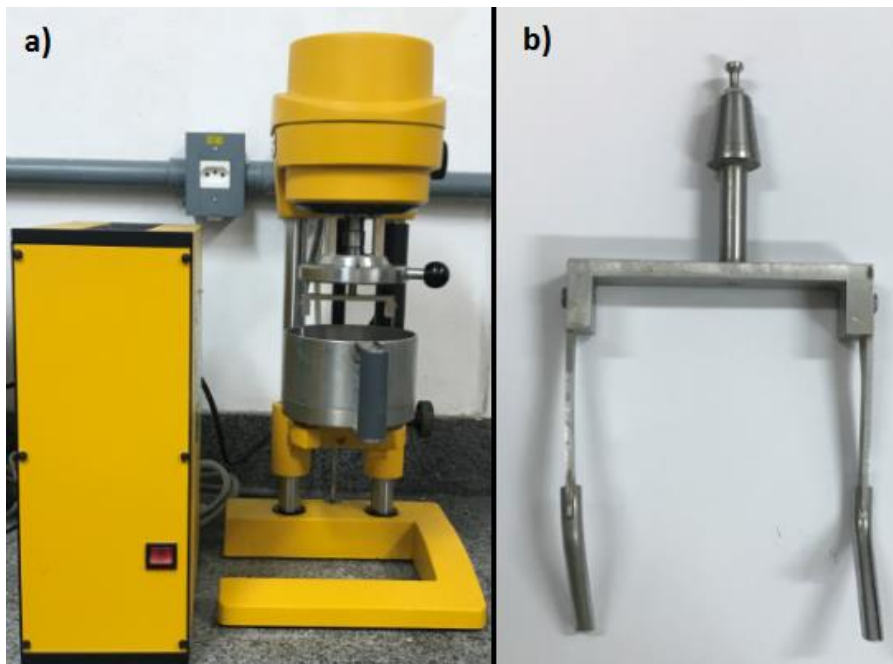
Para complementar as análises reológicas foram realizados os ensaios de reometria rotacional, que é capaz de superar as limitações dos métodos tradicionais monoponto, avaliando os concretos e argamassas sob uma série considerável de taxas de cisalhamento, geradas através da variação da velocidade de rotação. As propriedades reológicas das amostras de pastas estudadas neste trabalho foram obtidas por meio do reômetro do tipo rotacional Rheotest Medingen GmbH – RN 4.1 (Figura 23a), que possui a garra no formato de H (Figura 23b).

A rotina de ensaio utilizada foi uma adaptação da metodologia proposta por Silva (2015) e é descrita a seguir e ilustrada na Figura 24.

- a) Velocidade de 0-40 rpm, durante 1 minuto;
- b) Velocidade de 40-0 rpm, durante 1 minuto;
- c) Velocidade constante de 1 rpm, durante 1 minuto;
- d) Velocidade constante de 40 rpm, durante 15 minutos;

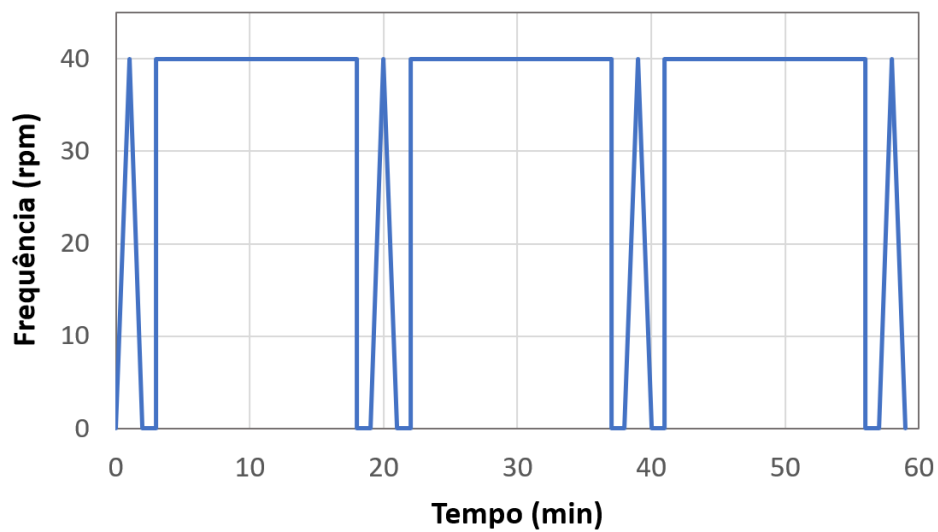
- e) Velocidade constante de 1 rpm, por 1 minuto;
- f) Repetição das etapas anteriores (a-e) até o tempo de 59 minutos.

Figura 23 – Reômetro Rheotest Medingen GmbH – RN 4.1 utilizado nos estudos reológicos.



FONTE: A autora.

Figura 24 - Procedimento de ensaio de reometria com base na frequência de rotação em função do tempo de ensaio.



Fonte: Adaptado de Silva (2015).

Os parâmetros reológicos foram obtidos aplicando-se o modelo de Herschel-Bulkley (Equação 11) na curva de desaceleração das paletas no primeiro ciclo de cisalhamento, aos 2 minutos, conforme metodologia empregada nos estudos de Vikan e Jacobsen (2010), Liu *et al.* (2012) e Andrade Neto e Silva (2017). Já a viscosidade plástica foi determinada de acordo com a Equação 112.

$$T = a + b \cdot N^c \quad (11)$$

$$\eta_{pl} = b \cdot (\dot{\gamma}_{m\acute{a}x})^{c-1} \quad (12)$$

Em que T é o torque medido pelo reômetro, N é a frequência de rotação das paletas, a é a tensão de escoamento, b é o índice de consistência, c é o índice de comportamento, que indica o comportamento reológico do material: dilatante ($c < 1$), de Bingham ($c = 1$) ou pseudoplástico ($c > 1$), η_{pl} é a viscosidade plástica e $\dot{\gamma}_{m\acute{a}x}$ é a taxa máxima de cisalhamento aplicada.

3.2.3.2 Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado

A determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado das argamassas foram realizadas de acordo com a NBR 13278 (ABNT, 2005).

O ensaio consiste na utilização de um recipiente cilíndrico, rígido, de material não absorvente, calibrado com capacidade aproximada de 481,15 cm³, sendo a altura aproximada de 85 mm e o diâmetro de 80 mm. A argamassa é introduzida no recipiente em três camadas sucessivas, adensadas com 20 golpes de espátula na posição vertical. Ao final, o recipiente é rasado e é aferida a sua massa. A densidade de massa (d), em kg/cm³, é obtida por meio da Equação 13.

$$d = \left(\frac{m_c - m_v}{v_r} \right) \cdot 100 \quad (13)$$

Em que m_c é a massa do recipiente contendo a argamassa, m_v é a massa do recipiente vazio, em gramas, e v_r é o volume do recipiente em cm³.

O teor de ar incorporado na argamassa (A) é, em porcentagem, calculado por meio da Equação 14.

$$A(\%) = 100. \left(1 - \frac{d}{d_t} \right) \quad (14)$$

Sendo que d é a densidade de massa da argamassa e d_t é a densidade de massa teórica da argamassa, em g/cm³, calculada conforme Equação 15.

$$d_t = \frac{m_s + m_{\text{água}}}{\frac{m_s}{\gamma_s} + m_{\text{água}}} \quad (15)$$

, em que: m_s é a massa da argamassa anidra, em gramas; $m_{\text{água}}$ é a massa da argamassa que compõe a argamassa fresca e; γ_s é a massa específica da argamassa anidra, determinada conforme NM 23 (ABNT, 2003).

3.2.3.3 Determinação do índice de retenção de água

A retenção de água é uma propriedade que está associada à capacidade que a argamassa tem, no estado fresco, de manter a sua trabalhabilidade quando ocorre perda de água por evaporação ou absorção do substrato (CARASEK, 2007). Essa propriedade também é de extrema importância para a hidratação do cimento, pois, evita problemas de fissuração decorrentes da retração.

Este ensaio, de acordo com a NBR 13277 (ABNT, 2005) consiste em filtração sob sucção a vácuo, composto pelo funil de Buchner, frasco Kitasato, e uma bomba a vácuo (Figura 25d). Este ensaio foi iniciado através da aferição da massa do funil vazio (m_v), composto pelo funil e um papel filtro levemente umedecido colocado no fundo do mesmo. Em seguida, o funil foi preenchido com argamassa e o adensamento foi realizado aplicando-se 16 golpes com o soquete ao redor da borda, e 21 golpes, distribuídos na parte central da amostra (Figura 25a). A superfície foi rasada com uma espátula (Figura 25b) e o conjunto foi novamente pesado, sendo (m_a) a massa do funil com argamassa (Figura 25c). Com o auxílio da bomba a vácuo, foi realizada a sucção de água contida na argamassa durante 15 minutos (Figura 25d). Após este período, o conjunto foi novamente pesado, registrando-se a massa do funil com argamassa após a sucção (m_s).

Para o cálculo da retenção de água (R_A), utiliza-se a equação 16, complementada pela Equação 17.

$$R_A = \left[1 - \frac{m_a - m_s}{AF \cdot (m_a - m_v)} \right] \quad (16)$$

$$AF = \frac{m_w}{m + m_w} \quad (17)$$

Sendo:

m_v : massa do conjunto, funil e papel filtro saturado, em gramas;

m_a : massa do conjunto, funil, papel filtro e argamassa, em gramas;

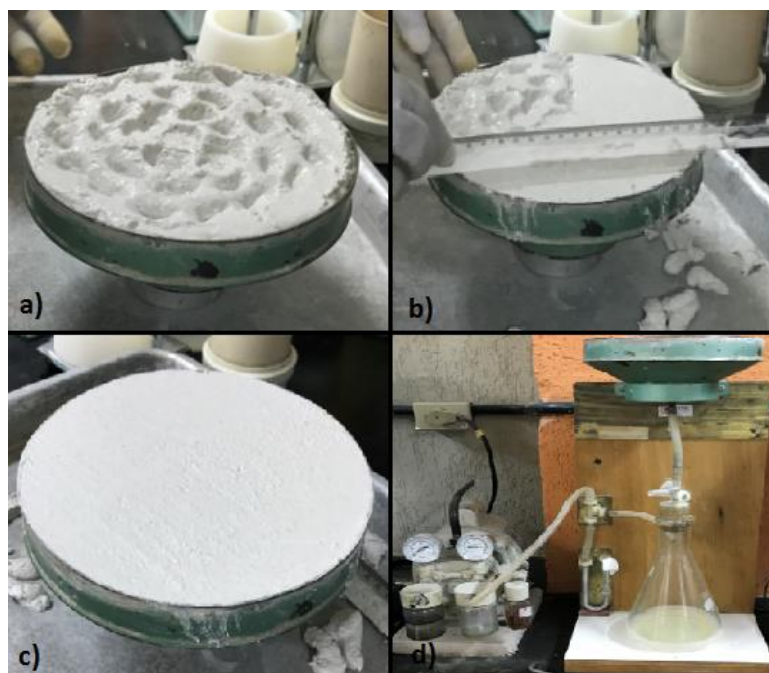
m_s : massa do conjunto após a sucção, em gramas;

AF : fator água/argamassa;

m_w : massa total de água, em gramas

m : soma das massas dos componentes anidros (que não contém água), em gramas.

Figura 25 - Procedimento do ensaio de retenção de água realizado conforme NBR 13277 (ABNT, 2005).



FONTE: A autora.

3.2.4 Caracterização das argamassas no estado endurecido

Após a realização dos ensaios no estado fresco, as argamassas tiveram seu desempenho avaliado no estado endurecido, por meio da determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial, porosidade e densidade aparentes, absorção de água por capilaridade e módulo de elasticidade. Para a realização desses ensaios foram utilizados corpos de prova prismáticos de dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm.

3.2.4.1 Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial

Os ensaios de determinação da resistência à tração na flexão e à compressão axial nas argamassas foram realizados de acordo com a NBR 13279 (ABNT, 2005). As amostras foram ensaiadas aos 3, 7 e 28 dias.

A resistência à tração na flexão (R_f) pode ser obtida através da Equação 18.

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F_f \cdot L}{40^3} \quad (18)$$

, em que F_f (N) é a carga de ruptura aplicada verticalmente no centro da amostra, e L (mm) é a distância entre os apoios.

A resistência à compressão axial (R_c) foi calculada dividindo-se a carga máxima aplicada (F_c) em Newton pela área da seção (mm^2), de acordo com a Equação 19.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (19)$$

3.2.4.2 Determinação da porosidade e densidade aparentes

Para a determinação da porosidade e densidade aparentes das amostras de argamassas, foi utilizado o método baseado no princípio de Arquimedes, conforme aparato apresentado na Figura 26.

A porosidade nas argamassas é inversamente proporcional à resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Inicialmente, as amostras, após 28 dias em cura úmida, foram colocadas em estufa, a uma temperatura de 100°C, durante 24 horas, tendo sua massa seca (M_s) medida. Posteriormente, os corpos de prova foram imersos em água e deixados em repouso por 72 horas para que ocorresse a saturação dos mesmos. Finalmente, determinou-se a massa imersa (M_i) e a massa úmida saturada (M_u). Com esses valores, calculou-se a porosidade aparente (P_a) e a densidade aparente (D_a) por meio das Equações 20 e 21:

$$\%P_a = 100 \cdot \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \quad (20)$$

$$D_a = \frac{\rho_l \cdot M_s}{M_u \cdot M_i} \quad (21)$$

Sendo ρ_l a densidade do líquido com o qual se realiza o ensaio, em g/cm³ (neste caso, a água, $\rho_l = 1,0$ g/cm³).

Figura 26 - Equipamento construído baseado no princípio de Arquimedes para determinação da porosidade e densidade aparentes das argamassas de revestimento.



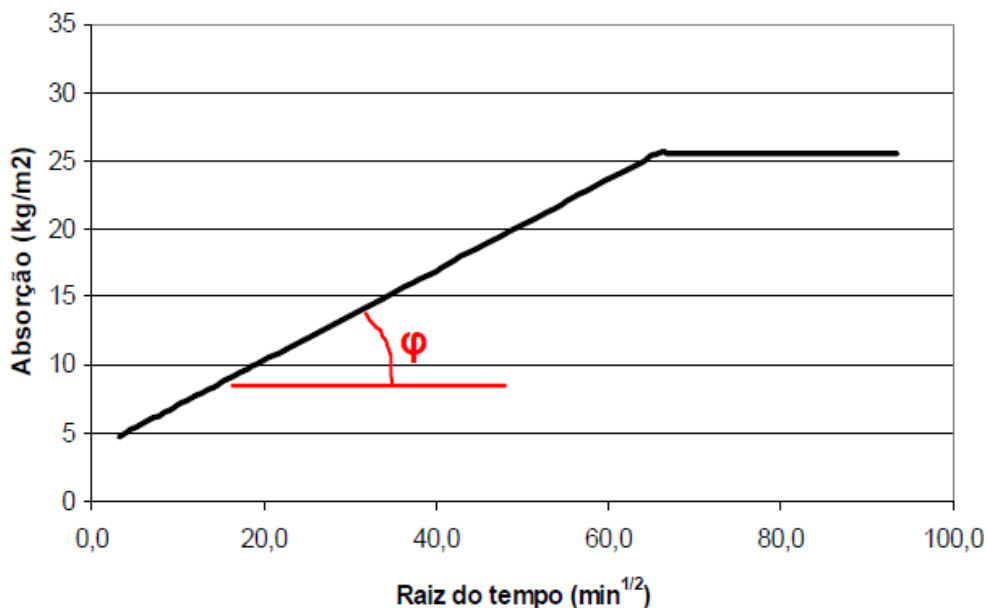
FONTE: A autora.

3.2.4.3 Determinação da absorção de água por capilaridade

O ensaio para determinação da absorção de água por capilaridade foi realizado conforme a NBR 9779 (ABNT, 2012) com amostras de argamassa após 28 dias de idade, com a finalidade de se determinar a curva de absorção de água por capilaridade e o coeficiente de capilaridade de uma argamassa endurecida. Este ensaio é relevante, pois, o tamanho e a continuidade dos poros controlam a absorção de água e o coeficiente de capilaridade.

Através deste ensaio calcula-se, então, o coeficiente de absorção capilar, que representa a massa de água absorvida por metro quadrado da argamassa em contato com a água, em função da raiz quadrada do tempo decorrido até o fim do ensaio. Numericamente, este valor corresponde ao coeficiente angular da reta proveniente do gráfico de absorção de água em função da raiz quadrada do tempo, até que seja atingido o ponto de saturação, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 - Modelo da curva de absorção capilar de água em função da raiz quadrada do tempo, segundo a NBR 9779, para a determinação do coeficiente de absorção capilar.



Fonte: RIBEIRO, 2010.

3.2.4.4 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

A medida do módulo de elasticidade das argamassas é importante pois analisa a capacidade de deformação (ou rigidez), imprescindível para o desempenho do revestimento. A argamassa deve ser capaz de acompanhar variações dimensionais de diferentes naturezas que ocorrem na edificação, de maneira a evitar a formação de defeitos (fissuras, trincas e falhas de interface) que possam comprometer a estanqueidade do sistema de vedação e/ou a aderência entre o revestimento e o substrato (CARDOSO, 2009).

Essa propriedade foi determinada aos 28 dias, utilizando-se um equipamento emissor de ondas ultrassônicas (Pundit Lab, da marca Proceq), de acordo com a Norma NBR 15630 (ABNT, 2008). Este equipamento possui pares de transdutores de frequência de 54 kHz que, quando acoplados aos extremos do corpo de prova, emitem e recebem ondas ultrassônicas que o atravessam. Assim, o mesmo permite medir o tempo que a onda ultrassônica leva para atravessar o corpo de prova de uma extremidade à outra, apresentando, no visor digital, a velocidade de propagação da onda que atravessa corpo de prova avaliado.

Com o valor da velocidade de propagação é possível, através da Equação 22, calcular o módulo de elasticidade dinâmico.

$$E_d = \vartheta^2 \times \rho \times \frac{(1-\mu) \times (1-2\mu)}{1-\mu} \quad (22)$$

Sendo: E_d o módulo de elasticidade dinâmico (MPa); ϑ a velocidade de propagação da onda ultrassônica (km/s); ρ a densidade de massa aparente (kg/m^3) e μ o coeficiente de Poisson (para argamassas, $\mu = 0,2$).

3.2.5 Caracterização da argamassa no estado aplicado (revestimento)

A caracterização das argamassas no estado “aplicado” (revestido) foi realizada por meio da determinação da resistência de aderência à tração, absorção de água por baixa pressão (Pipeta de Karsten). Para tanto, o revestimento foi executado por um profissional da construção civil, em alvenaria de blocos cerâmicos, com chapisco, a fim de simular as condições de aplicação.

3.2.5.1 Determinação da resistência de aderência à tração

A propriedade da aderência da argamassa está associada ao fenômeno mecânico que ocorre em superfícies porosas, pela aderência argamassa-substrato através da pasta de cimento nos poros, saliências e reentrâncias do substrato, com posterior endurecimento da pasta (DUAILIBE, 2005). Segundo Cardoso (2009), essa propriedade é de suma importância visto que entre as patologias de revestimentos, a falha de aderência é um dos fenômenos com maior frequência, originada pela incompatibilidade entre o comportamento reológico da argamassa e a energia de lançamento utilizada, que pode resultar em defeitos na interface argamassa-substrato.

A NBR 13258 (ABNT, 2005) estabelece critérios para avaliar a resistência de aderência da argamassa ao substrato através da quantificação de força requerida para o arrancamento de uma pastilha metálica colada, com cola epóxi, na superfície da argamassa, avaliando, ainda, a compatibilidade da argamassa com o substrato. Para a realização desse ensaio foram utilizadas alvenarias de blocos cerâmicos, pois, são os materiais geralmente utilizados para vedação, revestidos com as argamassas desenvolvidas com os diferentes teores de MNR (Figura 28). A espessura média do revestimento foi de 30 mm e este foi aplicado diretamente sobre o substrato. Os painéis de argamassa possuem as dimensões de 60x60 cm.

Figura 28 - Painéis executados para realização dos ensaios de resistência de aderência à tração, revestidos com argamassa de referência e contendo diversos teores de MNR.



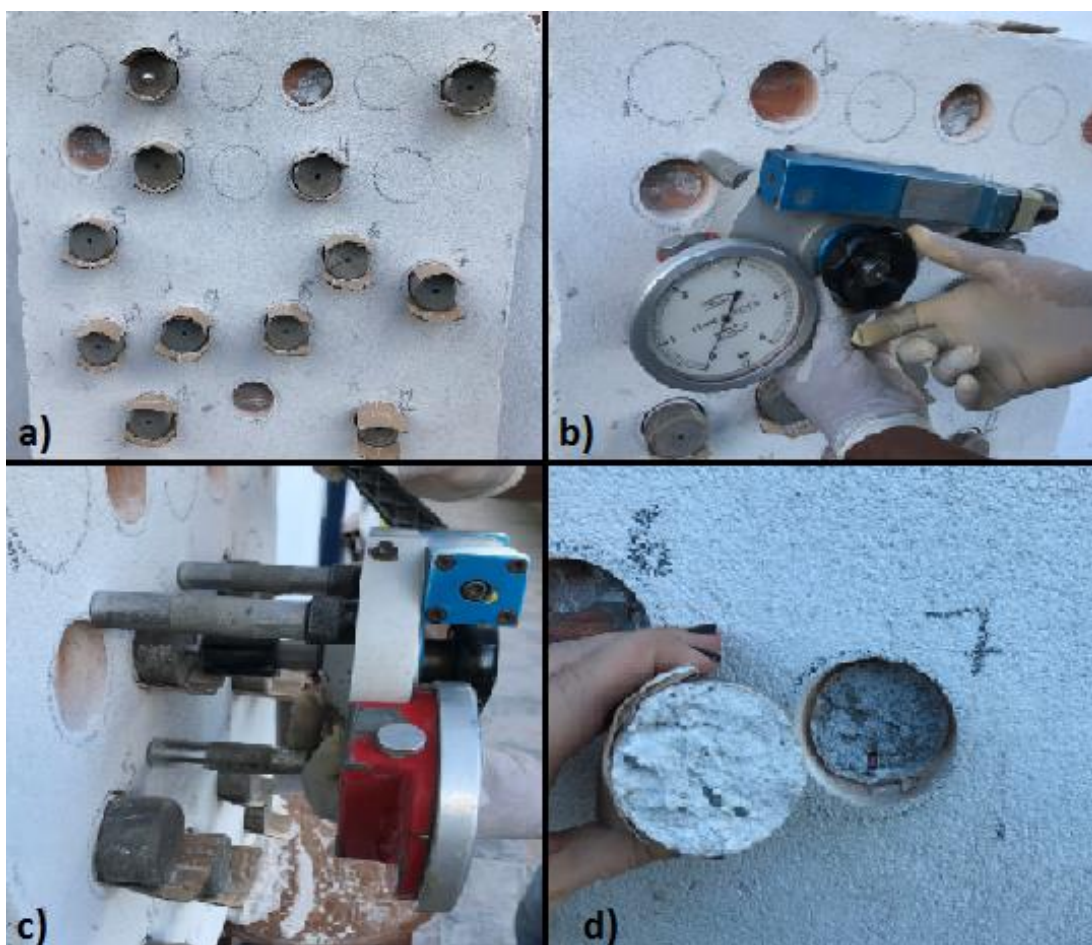
FONTE: A autora.

As pastilhas foram coladas à superfície da argamassa, de acordo com orientação da NBR 13258 (Figura 29a) e, após o arrancamento da pastilha (Figuras 29b, c e d), foi determinada a carga de ruptura e calculada a resistência potencial de aderência à tração, conforme Equação 23:

$$R_i = \frac{P_i}{A_i} \quad (23)$$

Em que: R_i é a resistência potencial de aderência à tração (MPa); P_i a carga de ruptura (N) e; A_i a área da seção transversal do corpo de prova (mm^2).

Figura 29 - Ensaio para determinação da resistência de aderência à tração das amostras de argamassas com adição de MNR. a) Colagem das pastilhas na marcação dos pontos; b e c) Fixação do equipamento para arrancamento das pastilhas; d) Pastilha arrancada.



FONTE: A autora.

3.2.5.2 Determinação da absorção de água por baixa pressão (Pipeta de Karsten)

Para se avaliar a absorção (permeabilidade) à água por baixa pressão das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR foi utilizada a Pipeta de Karsten, em um método também conhecido como “Método do Cachimbo”, proposto pelo *Centre Scientifique et Technique de la Construction – CSTC* da Bélgica (Figura 30). Esse método avalia a permeabilidade de superfícies verticais através da absorção de água sob pressão inicial de 92 mm de coluna de água, correspondente a um vento com velocidade de 140 km/h (CINCOTTO; SILVA; CARASEK., 1995). Dessa forma, a altura da coluna de água corresponde à pressão exercida, ou seja, 1 mm corresponde a 10 Pa (CARASEK, 2007). Este ensaio constitui em testar as argamassas aplicadas como revestimento em um substrato, quando submetidas a um baixo gradiente hidráulico.

Figura 30 - Pipeta de Karsten, utilizada no ensaio de absorção pelo método do cachimbo. a) Vista frontal; b) Vista lateral.



FONTE: A autora.

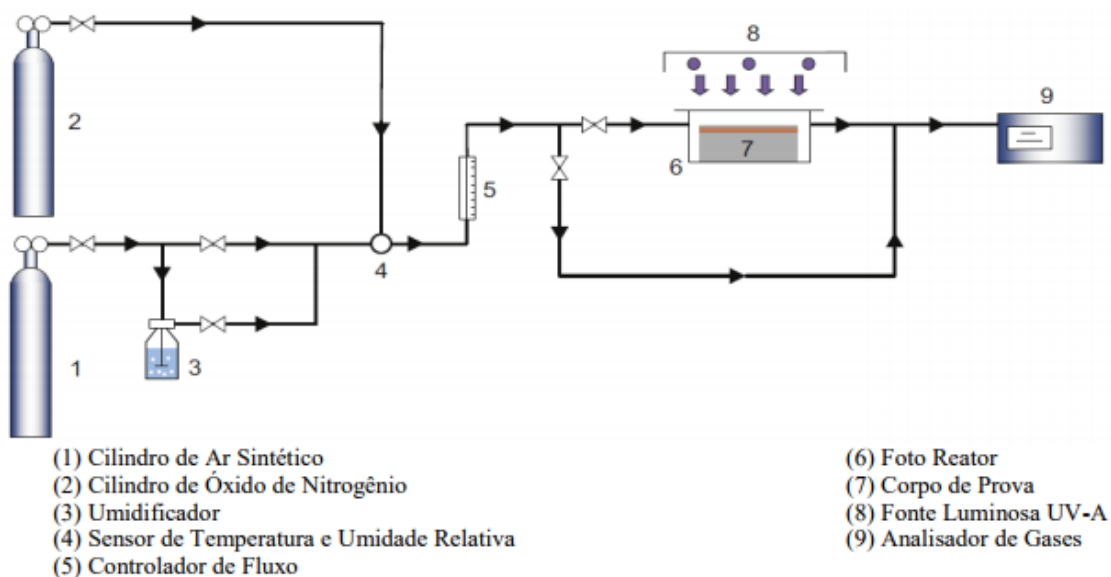
Com cerca de 70 dias, os painéis foram ensaiados conforme o procedimento do CSTC/NIT-140, (1982), que consiste num aparato de vidro graduado em forma de cachimbo (Figura 30), com abertura superior por onde se preenche com água (reservatório), que ao ser fixado na superfície do revestimento de parede provoca infiltração da água durante determinado tempo de exposição. As leituras foram feitas a cada minuto até os 60 minutos.

3.2.6 Desenvolvimento do aparato e avaliação da capacidade fotocatalítica

3.2.6.1 Desenvolvimento do aparato para medição da capacidade fotocatalítica

Para quantificar e se obterem valores confiáveis de degradação dos NOx das argamassas fotocatalíticas, como, também, determinar as condições experimentais próximas aos parâmetros atmosféricos, foi desenvolvido um aparato de fotocatalise de alta precisão, baseado no modelo construído por Husken; Hunger; Brouwers (2009), conforme Figura 31.

Figura 31 - Modelo usado para construção do aparato, utilizado para realização dos ensaios de degradação dos gases de NOx.



FONTE: Husken; Hunger; Brouwers, 2009.

Neste aparato, também foram realizados os ensaios de degradação dos compostos orgânicos (azul de metileno e resazurina), através da radiação UV-A artificial.

O aparato é composto por quatro sistemas principais:

- a) Sistema de Gases: Foi realizado o controle e transporte dos gases até o fotoreator, e, em seguida, à atmosfera. O sistema de gases é composto por cilindros de ar sintético (79,5% de N₂ e 20,5% de O₂) e óxido nítrico estabilizado em nitrogênio (N₂). Esses valores são necessários para simular a atmosfera poluída no fotoreator.
- b) Célula do Fotoreator: Construída em MDF (Medium Density FiberBoard), com espessura de 20mm, revestimento laminado, e bem vedada. No interior dessa célula passa o fluxo dos gases, onde ocorrem as reações químicas e a degradação dos NO_x. A aquisição de dados foi realizada através de um sistema composto por um analisador de NO_x conectado a um computador.
- c) Radiação UV-A: Foram utilizadas quatro lâmpadas de 30W para se estabelecer uma distribuição da radiação mais uniforme na célula do fotoreator (MELO, 2011).

3.2.6.2 Avaliação da capacidade fotocatalítica

As argamassas foram caracterizadas quanto à capacidade fotocatalítica por meio de análise microestrutural, avaliação da degradação de compostos orgânicos (resazurina e azul de metileno) aderidos à superfície das argamassas e de gases poluentes (NO_x).

a) Análise microestrutural das argamassas

A análise microestrutural das argamassas com adição do MNR foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a finalidade de verificar a disposição das partículas de dióxido de titânio, presentes no MNR, nas argamassas. Essa análise é considerada muito importante visto que as

partículas de dióxido de titânio são responsáveis diretamente pela ocorrência do fenômeno de fotocatalise. Para a utilização do MEV, as amostras não condutoras requerem uma camada condutora (materiais como ouro ou carbono por vaporização à vácuo sobre toda a superfície para aterrar os elétrons que as atingem), evitando efeitos de carregamento que impeçam a obtenção das imagens (RIBEIRO, 2010).

O MEV utilizado foi o modelo Vega 3 LMU – TESCAN (Figura 32), disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia (IFBA), e as imagens foram obtidas através de detecção de Elétrons Secundários (SE) com tensão de 15kV, e cobrimento de ouro.

Figura 32 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Vega 3 LMU – TESCAN.



FONTE: A autora.

b) Avaliação da degradação de compostos aderidos à superfície das argamassas

A verificação da capacidade fotocatalítica das argamassas foi analisada através da degradação dos compostos orgânicos (resazurina e azul de metileno) aderidos à sua superfície. A tinta indicadora de resazurina, conforme procedimento utilizado por Mills *et al.* (2013), é composta por 10 g de uma solução aquosa contendo 1,5% m de hidroxietilcelulose (HEC), 1 g de glicerol, 10 mg de corante de Resazurina (Rz) (75%, sal de sódio) e 10 mg de surfactante de Polissorbato 20 (Figura 33).

Figura 33 - Materiais utilizados para verificação da capacidade fotocatalítica através da tinta indicadora de resazurina.

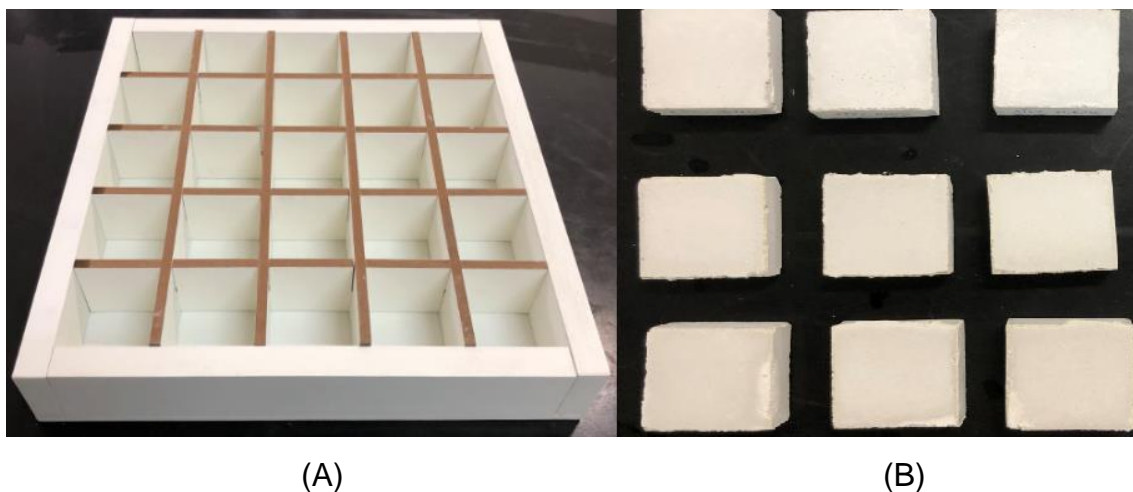


FONTE: A autora.

Cada amostra de argamassa de revestimento contendo 5%, 10% e 15% de MNR (equivalente a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), além de argamassas contendo estes teores de TiO_2 de elevada pureza P25 da Degussa e de referência, foram moldadas através do procedimento descrito pela NBR 13276 (ABNT, 2005), em fôrmas prismáticas de $5 \times 5 \times 3 \text{ cm}^3$ (Figura 34).

Posteriormente, as amostras foram limpas levemente com um pano em toda superfície, e, então, expostas à tinta indicadora de resazurina usando-se um conta-gotas. Finalmente, essas amostras foram colocadas no aparato de fotocatalise para serem submetidas à radiação UV-A. Durante 15 minutos as amostras foram submetidas à radiação UV-A artificial, e a variação da cor na superfície das amostras foi monitorada.

Figura 34 - Fôrmas de madeira utilizadas para moldagem das argamassas de revestimento para realização dos ensaios fotocatalíticos, com dimensões 5x5x3 cm³.



FONTE: A autora.

Outra verificação da capacidade fotocatalítica foi realizada por meio do ensaio de decomposição do composto orgânico azul de metileno sobre a superfície das argamassas, adaptado da Norma americana ASTM C 1378:2014 (*Standard Test Method for Determination of Resistance to Staining*). As amostras de argamassa de revestimento contendo 5%, 10% e 15% de MNR, equivalente a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂, além da amostra de referência, foram moldadas conforme mesmo procedimento utilizado com a tinta indicadora de resazurina, descrito anteriormente. Em seguida, essas amostras foram submetidas à radiação UV-A solar e artificial, por 12 dias, verificando-se de maneira contínua, a integridade do composto aspergido na superfície da argamassa.

A radiação UV-A artificial, para os ensaios de degradação dos compostos orgânicos aderidos na superfície das argamassas, foi gerada com o auxílio do aparato de fotocatalise de alta precisão, construído nesta pesquisa. Em seguida, com o auxílio do Colorímetro Colorium 2 (Figura 35), faixa de medição de 400nm a 700nm, todos os dados foram analisados através do software Lab7, ambos da Delta Color, sendo possível analisar a variação da cor da solução de Resazurina e de Azul de Metileno na superfície das amostras de argamassas, de modo a verificar a ocorrência e a capacidade fotocatalítica dessas amostras.

Figura 35 - Colorímetro utilizado para analisar a variação de cor das amostras de argamassa manchadas com solução de azul de metileno após exposição à radiação UV-A (natural e artificial) (Delta Color).



FONTE: A autora.

c) Avaliação da degradação dos gases poluentes NOx

A avaliação da degradação de poluentes atmosféricos foi realizada por meio do uso do aparato de fotocatalise, construído nesta pesquisa e descrito no item 3.2.5.1, no qual as amostras de argamassas foram submetidas à radiação UV-A artificial.

Cada amostra de argamassa de revestimento contendo 5%, 10% e 15% de MNR, além da amostra de referência, foram moldadas através do procedimento descrito pela NBR 13276 (ABNT, 2005), em formas de 5x5x3 cm³. Posteriormente, as amostras foram limpas levemente com um pano em toda

superfície. E, em seguida, as amostras foram inseridas no interior da célula do fotoreator.

O ensaio de degradação dos óxidos de Nitrogênio (NO_x) foi realizado com 12 peças moldadas de cada teor de MNR, totalizando uma área efetiva de 300 cm² (12 x 25 cm²). O ensaio foi realizado conforme esquema realizado por Melo e Trichês (2012), descrito a seguir.

Inicialmente foi realizada a calibração do sistema para as condições de ensaio desejadas, em termos de concentração inicial de poluente (ppmv) e da taxa de fluxo (l/min). Estas condições foram ajustadas da seguinte forma:

1) Radiação UV-A (W/m²): A radiação UV-A utilizada foi proveniente das quatro lâmpadas de 30 W, com uma potência de cerca de $10,0 \pm 2$ W/m².

2) Taxa de Fluxo (l/min): Após definida a radiação UV-A, calibrou-se a taxa de fluxo (vazão). Com um regulador posicionado antes da célula do fotoreator, foi fixado o fluxo desejado, em l/min.

3) Concentração de NO_x (ppmv): Definida a taxa de fluxo, foi realizada a calibração da concentração de poluente (NO_x), que é estabelecida da seguinte maneira: com o analisador de gases disposto no final da tubulação, é verificada a concentração do poluente em tempo real. Desta forma, foi dosada a quantidade de ar sintético e óxido nítrico (NO) necessária para se obter a concentração de poluente desejada, em ppmv.

Após os ajustes dos parâmetros, o ensaio foi iniciado e consistiu na exposição das argamassas de revestimento a um ambiente poluído no interior da célula do fotoreator, por 40 minutos. Os 40 minutos de ensaio são caracterizados por três estágios conforme procedimento utilizado por Melo e Trichês (2012).

- 1º Estágio: O primeiro estágio tem duração de 5 minutos, onde não há incidência de radiação UV-A, ou seja, as lâmpadas estão desligadas. O objetivo desta fase é comprovar que não ocorre a degradação do NO_x sem radiação UV-A.

- 2º Estágio: Este estágio tem uma duração de 25 minutos, com incidência de radiação UV-A (lâmpadas ligadas). O tempo de duração desta fase foi definido com base em ensaios testes, onde se verificou que o tempo necessário para os corpos de prova atingirem sua eficiência máxima era cerca de 20 minutos.

- 3º Estágio: Neste último estágio, a radiação UV-A é desligada por 10 minutos, ou seja, até o fim dos 40 minutos. Esses últimos 10 minutos sem radiação foram definidos com base em testes, que constataram a necessidade de cerca de 10 minutos para que fossem cessadas todas as reações de fotocatalise heterogênea nos corpos de prova.

Durante a realização do ensaio, a concentração de NOx foi monitorada a cada segundo. Após o teste, os dados foram armazenados em um banco de dados no computador. As condições de ensaio utilizadas foram as mesmas adotadas por Melo e Trichês (2012), que as definiram estatisticamente, com base nos dados climáticos do Estado de São Paulo, onde a poluição atmosférica é equiparável à poluição de Salvador (ICLEI 2016).

- Taxa de fluxo Q: 1,0 litro/min;
- Radiação UV-A: $10,0 \pm 2$ W/m²;
- Umidade relativa: 50 ± 5 %;
- Tempo de Ensaio: 40 minutos;
 - 1º Estágio: de 0 a 5 minutos; sem radiação UV-A;
 - 2º Estágio: de 5 a 30 minutos; com radiação UV-A;
 - 3º Estágio: de 30 a 40 minutos; sem radiação UV-A; e
- Concentração do poluente (NOx): 20 ppm.

3.2.7 Avaliação da durabilidade quanto ao ataque por sulfatos

Uma preocupação em se utilizar o MNR como adição a matrizes cimentícias está concentrada no seu elevado teor de sulfatos, podendo gerar reações expansivas deletérias.

Para verificação da expansão por sulfatos das argamassas contendo MNR foi utilizada a Norma NBR 13583 (ABNT, 2014). O método utilizado consiste em avaliar e comparar, em determinadas idades, a expansão dimensional de barras de argamassas imersas em água saturada com cal e em uma solução de sulfato sódio.

Para o preparo da argamassa foram utilizados o cimento CII Z 32 (marca Elizabeth), areia normal fornecida pelo IPT, além de água potável, fornecida pela EMBASA. Foram moldadas quatro barras com dimensões de 25x25x285mm³ com proporções cimento:agregado de 1 : 3,2 e com relação a/c fixada pela norma, e igual a 0,60.

Imediatamente após a moldagem das barras de argamassas, os moldes foram colocados em câmara úmida e as barras permaneceram nos moldes por 48 horas. Após as 48 horas, as argamassas foram desformadas e levadas para cura intermediária em água saturada com cal, onde permaneceram por mais 12 dias.

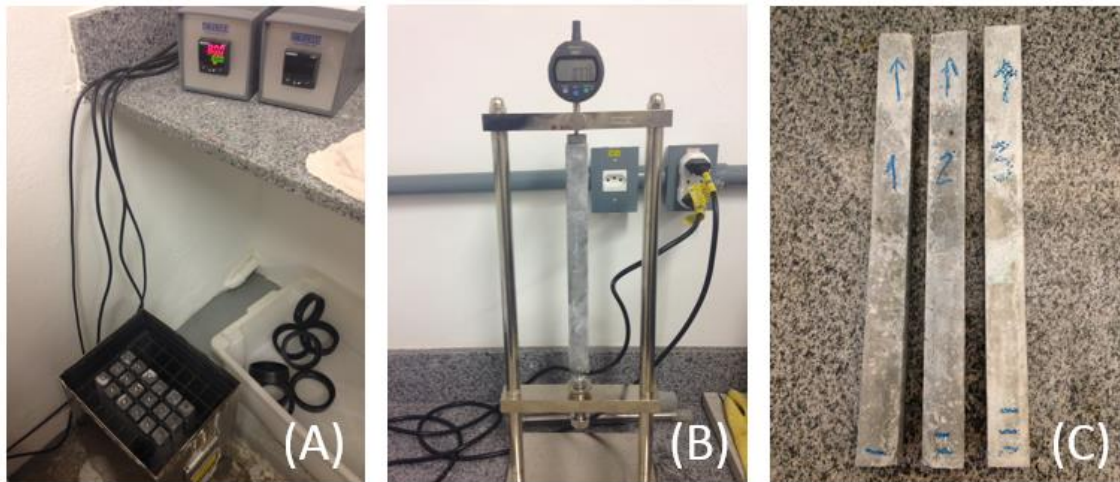
Após esse período, os corpos de prova foram retirados do tanque de cura e foram feitas as leituras iniciais (L_i) do comprimento de cada barra, com um extensômetro digital.

Após a leitura inicial, as barras foram colocadas em dois tanques de cura final, um com solução aquosa contendo 100 gramas sulfato de sódio (Na_2SO_4) por litro de solução a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ e um outro com água saturada com cal, também a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$. O comprimento das barras foi medido nas idades de 7, 14, 21, 28 e 42 dias, contados a partir da inserção nos tanques de cura final. A Figura 36 traz imagens do tanque de cura, do medidor de comprimento e de alguns corpos de prova.

A expansão individual (E_i) dos corpos de prova é determinada pela diferença entre o valor medido na idade correspondente (L_i) e a leitura inicial da mesma barra (L_o), em milímetros, dividida pelo seu comprimento efetivo (L_e), em milímetros, e multiplicado por 100, conforme Equação 24.

$$E_i = 100 \times \frac{L_i - L_o}{L_e} \quad (24)$$

Figura 36 - (A) Corpos de prova em banho térmico a 40°C; (B) relógio comparador (extensômetro) digital posicionado em aparato Soloteste e; (C) barras de argamassas após ensaio.



FONTE: A autora.

A expansão resultante (A_e) é expressa pelo aumento ou diminuição da expansão da argamassa, devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da argamassa curada em água saturada com cal, sendo calculada conforme a Equação 25.

$$A_e = E_s - E_a \quad (25)$$

Em que, A_e é a expansão resultante, expressa em porcentagem (%); E_s é a expansão média das barras curadas em solução agressiva de sulfato de sódio, expressa em porcentagem (%) e; E_a é a expansão média das barras curadas em água saturada com cal, expressa em porcentagem (%).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos ensaios realizados para a caracterização do cimento *Portland* branco, da cal hidratada, da areia, do MNR e, posteriormente, das argamassas produzidas, serão apresentados a seguir.

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Caracterização Física

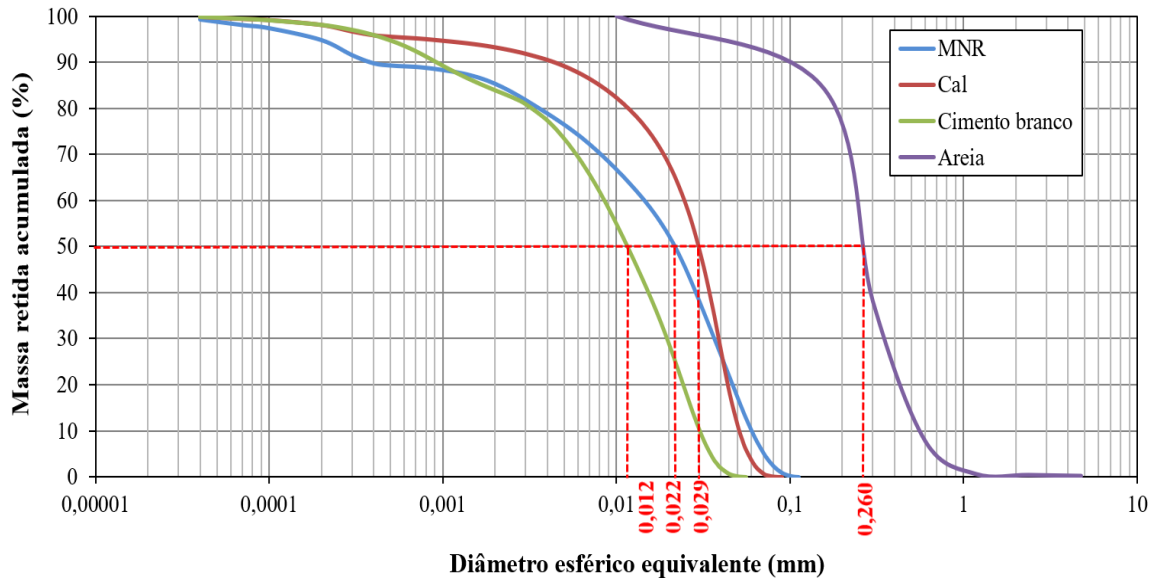
A Tabela 2 apresenta os resultados de massa específica e superfície específica Blaine, além de outros parâmetros granulométricos do cimento *Portland* branco, da cal hidratada e do MNR.

As curvas de distribuição do tamanho das partículas foram determinadas para o cimento *Portland* branco (CPB), a cal hidratada, a areia e o MNR, sendo representadas por meio das curvas granulométricas apresentadas na Figura 37. Os resultados obtidos evidenciam a elevada finura do MNR, que apresentou uma curva de distribuição de partículas intermediária à curva do cimento e da cal.

Tabela 2 - Propriedades físicas do cimento branco, cal, MNR e areia utilizados.

Propriedades	Cimento Branco	Cal	MNR	Areia
Massa específica (g/cm ³)	3,05 ± 0,01	2,40 ± 0,01	3,06 ± 0,01	2,67 ± 0,02
Área superficial Blaine (cm ² /g)	3715 ± 39	5304 ± 205	3681 ± 481	-
Diâmetro médio equivalente, D50 (mm)	0,012	0,029	0,022	0,26
Diâmetro máximo característico (mm)	-	-	-	1,18
Módulo de Finura	-	-	-	1,32

Figura 37 - Distribuição de tamanho de partículas do cimento Portland branco, da cal, da areia e dos três lotes homogeneizados de MNR, obtidos por sedigrafia a laser.



Fonte: A autora.

Observa-se que os valores encontrados para massa específica do MNR são superiores aos valores usualmente verificados em agregados utilizados em concretos e argamassas convencionais ($2,60 - 2,70 \text{ g/cm}^3$) e próximos aos valores observados em cimentos ($2,85 - 3,20 \text{ g/cm}^3$) (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os valores de área superficial encontrados, a partir do método de Blaine, também estão dentro da faixa de valores tipicamente observados para os cimentos ($3000 - 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$) (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

O diâmetro médio equivalente dos três lotes homogeneizados foi de $0,022 \text{ mm}$. As curvas granulométricas indicam que os diâmetros das partículas do cimento *Portland* branco (CPB), da cal hidratada e do MNR são inferiores a $75 \mu\text{m}$ ($0,075 \text{ mm}$).

De acordo com as curvas de distribuição do tamanho de partículas, o CPB empregado neste trabalho, é constituído de grãos com diâmetros bem próximos aos valores observados para o MNR, o que é ratificado pelos valores da superfície específica, apresentados na Tabela 2.

4.1.2 Caracterização Química (FRX)

De acordo com o resultado de fluorescência de raios X realizado para o MNR e para o cimento *Portland* branco (Tabela 3), foi verificado, conforme esperado, que a composição química do MNR apresentou um alto teor de dióxido de titânio. O alto teor de TiO_2 é justificado em virtude da utilização das matérias primas (ilmenita e escória de titânio, FeTiO_2).

Tabela 3 - Composição química, em óxidos, do MNR e do cimento *Portland* branco, obtida por FRX.

Material	Constituinte (%)									
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	Outros
MNR	13,20	14,70	2,56	7,61	1,49	1,47	3,04	43,40	10,00	2,53
CPB	70,1	17,4	4,56	0,297	1,37	0,458	-	-	5,51	0,305

Fonte: A autora.

No MNR, o óxido de cálcio (CaO) observado decorre do processo de neutralização da lama ácida realizada com a adição de hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. Já a presença do trióxido de enxofre (SO_3) é originada certamente pela etapa de sulfatação, na qual ocorre o ataque químico com ácido sulfúrico sobre a mistura de ilmenita e escória de titânio. O óxido de ferro III (Fe_2O_3) encontrado é proveniente da oxidação do ferro presente na ilmenita. Os demais compostos são provavelmente associados às impurezas contidas nas matérias-primas.

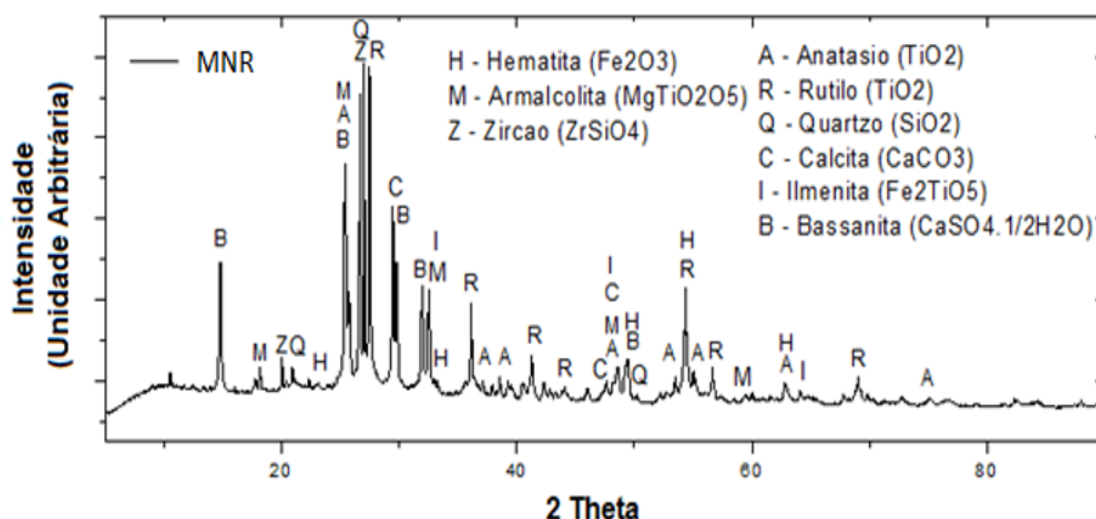
4.1.3 Caracterização Mineralógica (DRX)

A composição mineralógica do MNR foi obtida pela técnica de espectrometria por difração de raios X (DRX) através da identificação das principais fases cristalinas presentes, detectadas e mostradas no difratograma da Figura 38. No qual, observa-se a presença de picos das fases cristalinas hematita (Fe_2O_3), armalconita (MgTiO_2O_5), zircônio (ZrSiO_4), anatásio (TiO_2),

rutilo (TiO_2), quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), ilmenita (TiO_5Fe_2) e bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

Utilizando o software TOPAS, foi efetuada a quantificação das fases cristalinas identificadas. A Tabela 4 apresenta os valores percentuais das fases cristalinas e o teor de amorfismo do MNR. O elevado teor de fases não cristalinas no resíduo são um indicativo de alta reatividade, o que pode contribuir com as reações no processo de fotocatalise.

Figura 38 - Difratoograma de amostra proveniente dos três lotes de MNR homogeneizados, com identificação das fases cristalinas.



Fonte: A autora.

Tabela 4 - Quantificação das fases cristalinas e do grau de amorfismo do MNR.

Fase cristalina	MNR (%)
Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)	17,29
Rutilo (TiO_2)	9,91
Anatásio (TiO_2)	6,28
Armalcolita (MgTi_2O_5)	4,27
Zircão (ZrSiO_4)	1,61
Ilmenita (Fe_2TiO_5)	0,75
Hematita (Fe_2O_3)	0,50
Quartzo (SiO_2)	7,37
Calcita (CaCO_3)	3,02
Fases não cristalinas	49,00

Fonte: A autora.

A bassanita (sulfato de cálcio hemidratado) provavelmente foi originada pela desidratação da gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado), na etapa de secagem em estufa a 100°C. A gipsita é oriunda de reações entre o ácido sulfúrico, utilizado na etapa de sulfatação, e do hidróxido de cálcio, adicionado na etapa de neutralização. No difratograma foi possível identificar fases (armalcolita, ilmenita, quartzo e zircão) que são provenientes das matérias-primas. A armalcolita provavelmente é proveniente da escória de titânio, a ilmenita, é proveniente do minério ilmenita, o quartzo e o zircão possivelmente são oriundos de impurezas nas matérias-primas.

A calcita (CaCO_3), também identificada no difratograma, provavelmente é resultado de reações entre o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) com o carbono atmosférico (CO_2), em uma reação conhecida como carbonatação, que ocorre na superfície da amostra de MNR (região onde é feita a difração de raios X).

Durante o processo de geração do MNR, ocorre a decomposição da ilmenita (Fe_2TiO_5), que resulta em dióxido de titânio (TiO_2) e hematita (Fe_2O_3), ambos identificados no difratograma.

Em relação ao dióxido de titânio, principal composto químico do MNR, foram identificadas duas fases cristalinas: rutilo e anatásio. Com relação a aplicações associadas aos fenômenos de fotocatalise, a fase anatásio é de particular interesse, visto que as partículas dos semicondutores desta fase cristalina são ativadas com uma energia de "*band-gap*" menor (3,02 eV, 411 nm) que as do rutilo (3,23 eV, 384 nm), o que confere à fase anatásio um poder redutor maior do que o rutilo, favorecendo, assim, uma maior capacidade fotocatalítica (MELO; TRICHÊS, 2012).

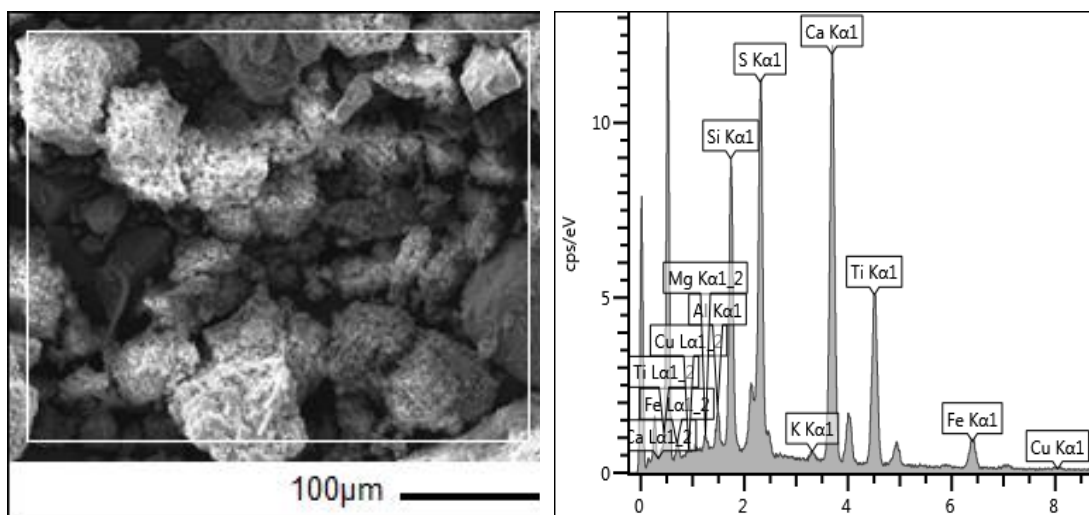
4.1.4 Análise Morfológica e Microestrutural

A morfologia do MNR foi identificada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A distribuição elementar foi determinada a partir de análises realizadas com o detector de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao MEV. A Figura 39 apresenta, juntamente com as imagens de MEV, o mapeamento por EDS do MNR.

Foram analisados três lotes do resíduo MNR e, devido à similaridade entre elas, verificada nas análises de MEV e EDS, é apresentada somente a análise de um lote como sendo representativa. Foi observado que a composição química pontual da amostra de MNR identificou O, C, Ti, Ca, Si, Fe, S, Al e Mg, elementos característicos de sua composição, distribuídos por toda a amostra.

Observa-se que na área analisada, há certa homogeneidade de tamanho e estrutura das partículas. A coloração apresentada é homogênea em tons de cinza o que é explicado pela análise elementar (Figura 39) que mostra a presença de Si, Ca, Ti e Fe, esses elementos possuem números atômicos (Z) muito próximos: 14, 20, 22 e 26, respectivamente (RIBEIRO, 2015).

Figura 39 - Morfologia do MNR obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS.



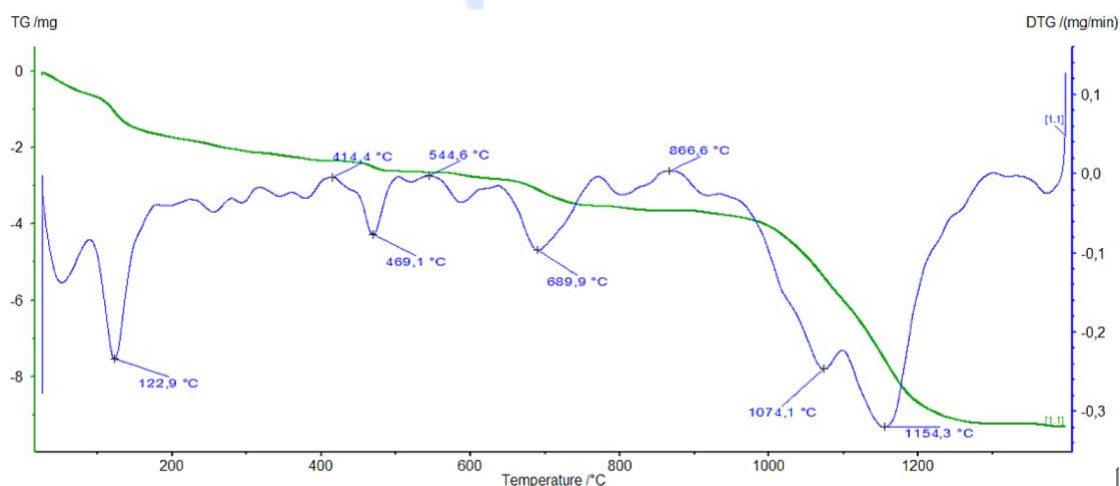
Fonte: A autora.

A Figura 39 representa graficamente a análise elementar da região analisada. De acordo com a análise elementar realizada na parte escolhida (Figura 39), o silício (Si) e o cálcio (Ca) aparecem em proporções maiores. O titânio (Ti) e o ferro (Fe) também possuem uma participação expressiva na composição.

4.1.5 Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)

As análises térmicas do MNR foram realizadas através dos ensaios de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), os quais forneceram informações relativas à perda de massa e à variação do patamar energético do material quando submetido a uma variação de temperatura controlada. Devido à grande variedade de componentes presentes no MNR, verificou-se, no ensaio de termogravimetria (TG/DTG, Figura 40), diversos picos de perdas de massa.

Figura 40 - Análise termogravimétrica do minério não reagido (MNR) utilizado.



Fonte: A autora.

A Tabela 5 resume os eventos térmicos, com os respectivos fenômenos, faixas de temperatura, temperatura de pico e perda de massa, observados para o MNR.

Como pode ser observado na Figura 40, o primeiro pico de perda de massa está associado à perda de água adsorvida na amostra. O segundo pico relevante, identificado a 122,9°C, corresponde à desidratação do sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). O sulfato de cálcio hemihidratado perde suas duas moléculas de água em dois processos seguintes, o primeiro entre 0° e 65°C, com a perda de 1,5 moléculas de água, e o segundo a partir de 70°C quando o restante da água se desassocia do sal (BROD, 2003).

Ribeiro *et al.* (2015) observaram, ao realizar ensaio de termogravimetria com o minério não reagido, uma perda de massa contínua na faixa de 400 a 600°C, associada à decomposição térmica do hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], o que é evidenciado na Figura 40. Entre 600° e 800°C, a pequena quantidade de CaCO₃, possivelmente formada pela interação do hidróxido de cálcio do MNR com o dióxido de carbono atmosférico, deve ter sofrido processo de descarbonatação, gerando a perda de massa observada nessa faixa de temperatura. Acima de 950°C observa-se uma perda de massa possivelmente associada à volatilização do dióxido e trióxido de enxofre, SO₂ e SO₃ (CORTADA MUT *et al.*, 2014). Ao final do ensaio de termogravimetria, o MNR apresentou massa residual de 82,72%.

Tabela 5 - Eventos identificados no ensaio de termogravimetria do MNR.

Evento	Fenômeno	Faixa de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico na DTG (°C)	Perda de Massa (%)
1	Perda de umidade	0 - 100	50	1,48
2	Desidratação - Sulfato de cálcio hemihidratado	100 - 180	132	2,16
3	Decomposição térmica do hidróxido de cálcio [Ca(OH) ₂]	200 - 600	581	2,55
4	Descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO ₃)	600 - 870	700	1,78
5	Volatilização do SO ₂ e SO ₃	950 - 1400	1130	9,31

Fonte: A autora.

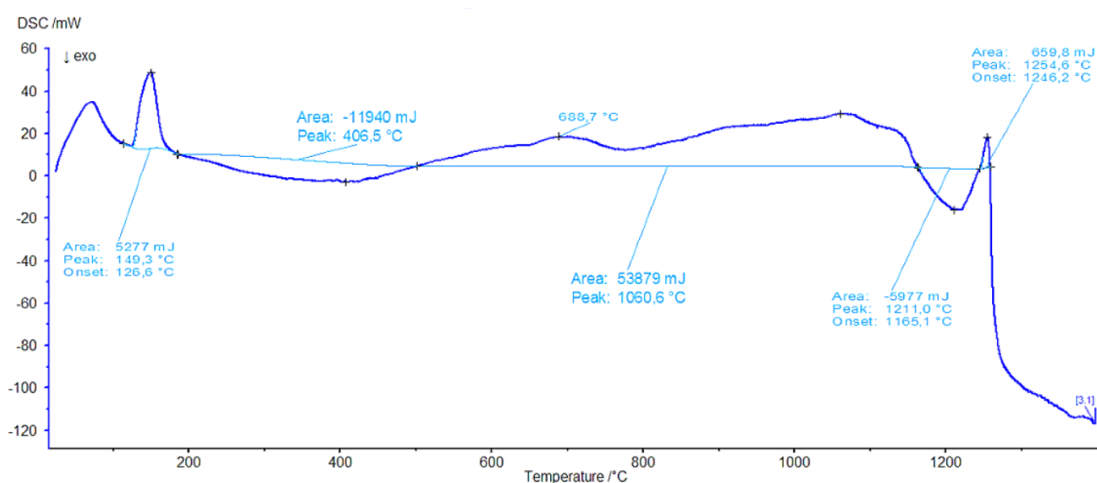
O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC, Figura 41) permitiu a análise dos eventos térmicos ocorridos no material, e seus picos endotérmicos e exotérmicos.

Considerando a composição majoritária do dióxido de titânio no minério não reagido, é de se esperar que os picos associados a esse material

prevaleçam em relação aos demais. Segundo Mothé (2009) picos endotérmicos estão, geralmente, associados a reações de desidratação, transições de fase e decomposição de materiais.

O primeiro pico endotérmico, observado na faixa entre 130° e 150°C corresponde ao fenômeno de desidratação da amostra. Com relação ao segundo pico, Hanaor e Sorrell (2010) apontam que a transformação irreversível de anatásio para rutilo acontece a partir dos 600°C. Dessa forma, é de se esperar que o pico observado próximo à temperatura de aproximadamente 700°C seja correspondente a esse fenômeno. Sabe-se, ainda, que essa mudança de fase ocorre de modo contínuo até 1200°C, assim, os picos que se situam até esta temperatura devem estar associados a resquícios dessa mudança de fase.

Figura 41 - Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) do minério não reagido (MNR) utilizado.



Fonte: A autora.

Além da transição de fase do dióxido de titânio, pode-se perceber dois fenômenos exotérmicos, um entre 180° e 500° C e outro entre 1170° e 1240°C, possivelmente associados a fenômenos de cristalização da fração amorfa do material ou oxidação de alguns dos elementos constituintes do minério não reagido.

4.1.6 Caracterização Ambiental

Para caracterizar o minério não reagido, foram analisados três lotes, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). Para tanto, foram realizados os procedimentos de lixiviação e solubilização, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6 - Concentrações observadas no extrato lixiviado dos três lotes de MNR, obtidas de acordo com a NBR 10005:2004 (resultados apresentados parcialmente).

Lixiviado							
Parâmetros	Resultados						VMP*
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Média	Desvio	Desvio	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	mg/L
Arsênio	0,019	0,009	0,010	0,013	0,006	43,48	1
Bário	0,131	0,089	0,141	0,120	0,028	22,93	70
Chumbo	0,048	0,051	0,016	0,038	0,019	50,61	1
Cromo	0,318	0,182	0,243	0,248	0,068	27,50	5

*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a NBR 10004:2004

Fonte: A autora.

Todas as concentrações médias, dos três lotes, do extrato lixiviado, estão dentro dos limites estabelecidos na NBR 10004:2004, contudo, a concentração média de ferro do extrato solubilizado (Tabela 7) está acima do limite normativo, classificando, assim, o resíduo como “resíduo não-perigoso não inerte” (Classe II-A), mesma classificação encontrada por Ribeiro *et al.* (2015).

Os desvios relativos entre os três lotes, em geral, foram altos, indicando, assim, uma alta heterogeneidade do resíduo, do ponto de vista de periculosidade ambiental quanto aos compostos lixiviados e solubilizados. Devido a esta heterogeneidade, os lotes 1 e 2 são classificados como “resíduo não-perigoso inerte” (Classe II-B), diferente da classificação encontrada para o lote 3 e para a média.

Tabela 7 - Concentrações observadas no extrato solubilizado dos três lotes do MNR, obtidas de acordo com a NBR 10006:2004.

Parâmetros	Resultado	VPM*	Parâmetros	Resultado	VPM*
	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L
Alumínio	0,148	0,2	Surfactantes (como LAS)	<0,115	0,5
Bário	0,068	0,7	Fluoreto	<0,5	1,5
Cadmio	<0,001	0,005	Manganês	0,014	0,1
Chumbo	0,005	0,01	Mercúrio	<0,0001	0,001
Cianeto	0,005	0,07	Nitrato (como N)	<0,2925	10
Clordano	<0,00005	0,0004	Prata	<0,001	0,05
Cloreto	5,355	250	Selênio	<0,001	0,02
Cobre	0,021	2	Sódio	4,532	200
Cromo	0,005	0,05	Sulfato	<0,5	250
Fenóis totais	<0,005	0,01	Zinco	0,017	5
Ferro	0,334	0,3			

* VMP – Valor Máximo Permitido segundo a NBR 10004:2004

** São destacados em pretos os valores acima do VMP

Fonte: A autora.

4.1.7 Caracterização Radiológica

Os ensaios de Espectrometria Gama foram realizados em uma amostra representativa dos três lotes de MNR, com o intuito de se identificar os isótopos radioativos, das séries de decaimento do Urânio e do Tório, com maiores concentrações no resíduo. A Tabela 8 apresenta os valores obtidos no ensaio.

Tabela 8 - Concentrações de isótopos radioativos das séries de decaimento de Urânio e do Tório obtidas por espectrometria gama.

Radionuclídeos	Atividade (Bq/g)	Desvio (Bq/g)	Desvio relativo (%)	Limite A* (Bq/g)	Limite B** (Bq/g)
²²⁶ Ra	0,7293	0,02334	3,20	10	1
²²⁸ Ra	2,4360	0,07581	3,11	10	1

*limite estabelecido pela Norma CNEN NN 8.01 para quantidades inferiores a 1000 kg;

** limite estabelecido pela Norma CNEN NN 8.01 para quantidades superiores a 1000 kg.

Como apresentado na Tabela 8 no ensaio de espectrometria gama só foram identificados os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra . Os valores encontrados foram menores do que os limites estabelecidos pela Norma CNEN NN 8.01:2014 (“Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação”) para quantidades menores do que 1000 kg. Porém, os valores de ^{228}Ra foram superiores aos limites para quantidades acima de 1000 kg.

Com o objetivo de se realizar uma análise mais apurada, foi realizada a separação radioquímica dos isótopos radioativos identificados no ensaio de espectrometria gama (^{226}Ra e ^{228}Ra) e do ^{210}Pb , que apresentam concentrações moderadas no resíduo da produção de dióxido de titânio (McNULTY, 2007). A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos após a separação radioquímica.

Tabela 9 - Concentrações de isótopos radioativos selecionados, obtidas por espectrometria gama, após separação radioquímica.

Radionuclídeos	Atividade (Bq/g)	Desvio (Bq/g)	Desvio relativo (%)	Limite A* (Bq/g)	Limite B** (Bq/g)
^{210}Pb	1,5980	0,04337	2,71	10	-
^{226}Ra	0,5028	0,03882	7,72	10	1
^{228}Ra	8,9630	0,35470	3,96	10	1

*limite estabelecido pela Norma CNEN NN 8.01 para quantidades inferiores a 1000 kg;

** limite estabelecido pela Norma CNEN NN 8.01 para quantidades superiores a 1000 kg.

Fonte: A autora.

Observa-se que todos os valores encontrados estão dentro do limite estabelecido pela Norma CNEN NN 8.01:2014, para quantidades inferiores a 1000 kg. Porém, para quantidades maiores que 1000 kg, o resíduo apresentou valores de ^{210}Pb e ^{228}Ra , 1,6 vezes e 9 vezes superiores aos permitidos pela Norma, respectivamente. O valor de ^{228}Ra encontrado é, aproximadamente, 345 vezes maior do que o valor encontrado em solos típicos (GÁZQUEZ *et al.*, 2011).

Os valores encontrados dos isótopos ^{226}Ra e ^{228}Ra variaram consideravelmente antes e depois da separação radioquímica. Isto pode ser explicado devido à interferência de outros isótopos radioativos, mesmo que em menores quantidades, ao emitirem seus espectros característicos, influenciando,

portanto, na medição em amostras sem a separação do isótopo radioativo que se deseja quantificar. Desta forma, o resultado após a separação radioquímica é mais preciso e confiável.

Trevisi *et al.* (2008) fizeram um levantamento de concentrações radiológicas dos isótopos ^{226}Ra e ^{232}Th (mesma série de decaimento do ^{228}Ra) de materiais de construção utilizados na Europa. A Tabela 10 apresenta os valores encontrados pelos autores.

Tabela 10 - Concentrações de isótopos radioativos para alguns materiais de construção.

Material	Concentração (Bq/g)	
	^{226}Ra	^{232}Th
Cimento	0,004 - 0,330	0,001 - 0,240
Concreto	0,004 - 2,620	0,001 - 0,463
Gipsita	0,001 - 0,070	0,001 - 0,100
Tijolo	0,002 - 0,200	0,001 - 0,200

Fonte: TREVISI *et al.*, 2008.

Observa-se que para o concreto, o maior valor encontrado de ^{226}Ra foi de 2,620 Bq/g, o que é 2,62 vezes maior do que o limite da Norma CNEN NN 8.01:2014 para quantidades maiores do que 1000 kg. Apesar disto, não se tem a preocupação em realizar ensaios radiológicos nos diversos concretos, e nem por isso seu uso é limitado.

4.2 Análise da influência da adição do MNR na hidratação do cimento Portland branco

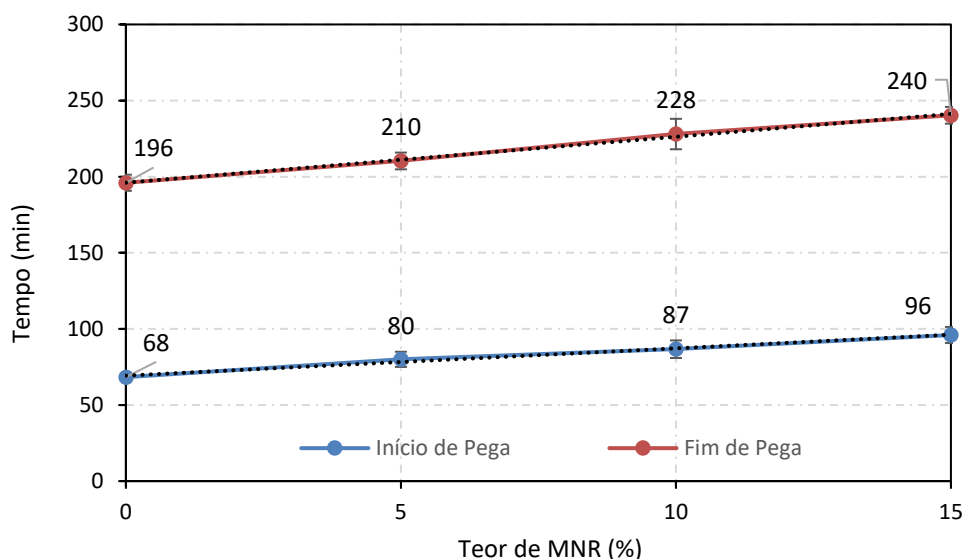
Após a caracterização dos materiais, foi analisada a influência da adição de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação à massa de cimento *Portland* branco, na hidratação do cimento *Portland* branco, por meio dos Método de Vicat e ensaios calorimétricos.

4.2.1 Método de Vicat

A Figura 42 apresenta os tempos de início e fim de pega das argamassas com diferentes teores de adição de MNR, obtidos pelo método de Vicat.

Observa-se que a adição do resíduo às argamassas retarda o seu tempo de início e fim de pega. Para os teores de adição iguais a 5%, 10% e 15%, houve aumentos de 15%, 21,84% e 29,17%, respectivamente, no tempo de início de pega e aumentos de 6,67%, 14,04% e 18,34%, respectivamente, no tempo de fim de pega, medidos por meio da agulha de Vicat.

Figura 42 - Tempo de pega das pastas de cimento *Portland* Branco contendo adição de diversos teores de MNR.



FONTE: A autora.

Observa-se, também, uma relação aproximadamente linear entre o retardo no início e fim de pega com o aumento do teor de MNR adicionado. Para o início de pega, tem-se um aumento de, aproximadamente, 9 minutos a cada 5% de MNR adicionado. Já para o fim de pega, observou-se um retardo de, aproximadamente, 14 minutos a cada 5% de MNR adicionado. Conforme observado na análise ANOVA (Tabela 11), esse retardo de início e fim de pega apresentou diferença significativa das pastas com diferentes teores de MNR.

Tabela 11 - Confiança estatística para o ensaio pelo método de Vicat, através de análise de variância (ANOVA).

Pega	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F _c	Efeito Significativo
Início	1218,92	3	406,31	17,17	0,0008	4,07	Sim
Fim	3419,33	3	1139,78	24,17	0,0002	4,07	Sim

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

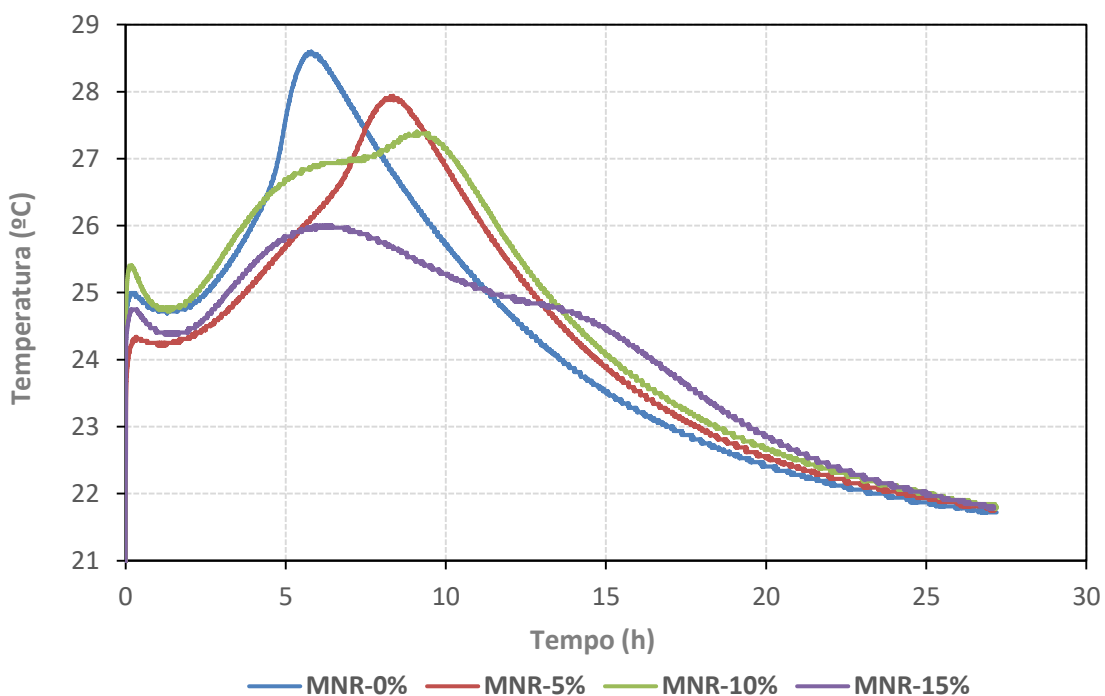
Essa diferença ocorre pelo retardo nos tempos de início e fim de pega das argamassas com MNR é, possivelmente, devido à presença da bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) na composição do resíduo (BULLARD *et al.*, 2011) e ao maior teor de partículas sólidas na mistura, o que limita o espaço para a formação dos produtos de hidratação, diminuindo, assim, as taxas de reações (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). No entanto, segundo Havard e Gjorv (1997), Tang e Gartner, e Chung *et al.* (2017) a falsa pega é frequentemente observada em cimentos com altos níveis de bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), que reage para formar gesso secundário ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Como a taxa de dissolução da bassanita é muito mais alta (aproximadamente três vezes) do que a taxa de dissolução do gesso (CHUNG *et al.*, 2012), a solução dos poros torna-se rapidamente supersaturada em íons sulfato e o gesso secundário precipita rapidamente. O endurecimento está associado a cristais de gesso interligados semelhantes a agulhas e à redução do teor de água (TAYLOR, 1997).

Porém, nesta pesquisa, a presença da bassanita no MNR não foi suficiente para se observar a falsa pega, este fato pode ser explicado devido ao fato de que a maior quantidade de MNR adicionado às argamassas foi de 15% que equivale a 2,60% de bassanita, em relação a massa do cimento. Essa quantidade de bassanita (hemihidrato de sulfato de cálcio hidratado) é menor que a quantidade de bassanita presente nos cimentos das pesquisas mencionadas acima.

4.2.2 Calorimetria

O processo de hidratação do cimento *Portland* é exotérmico e o calor liberado pelas fases é uniforme, sendo possível acompanhá-lo por meio de uma curva de evolução da temperatura em função do tempo, através do calorímetro semi-adiabático, descrito anteriormente. Desta forma, para estudar o efeito da adição do minério não reagido no processo de hidratação de matrizes cimentícias, foram confeccionadas pastas de referência (sem adição) e pastas com 5%, 10% e 15% de adições de MNR.

Figura 43 - Evolução do calor de hidratação das pastas contendo 0%, 5%, 10% e 15% de adição de MNR.



Fonte: A autora.

Como pode ser observado na Figura 43, nos primeiros minutos do ensaio é verificado um pico de aumento de temperatura em decorrência de processos exotérmicos de molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos (QUARCIONI, 2008). As argamassas com adições de 5% e 15% apresentaram menores temperaturas, em comparação às argamassas de

referência, este fato pode ser explicado em decorrência da redução do teor de cimento que ocorre a partir da adição do MNR, que reduz os processos exotérmicos de dissolução dos sulfatos alcalinos do cimento.

Com o decorrer do processo de hidratação, e a consequente dissolução de íons, a solução é saturada, diminuindo, assim, as taxas das reações, conforme pode ser observado pela diminuição da temperatura na Figura 43. Este período, que apresenta uma baixa taxa de liberação de calor e de reações, é conhecido como período de indução. Nas pastas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR o período de indução foi de aproximadamente 2 horas, conforme pode ser visualizado na Figura 43.

Com a precipitação da etringita, que ocorre no período de indução, a quantidade de íons na solução é reduzida. Quando a solução deixa de estar saturada, a alita começa a reagir de forma mais intensa com a água, formando C-S-H e portlandita, conforme pode ser observado na Figura 43 pelo aumento da temperatura. Neste período, conhecido como período de aceleração, acontece o início e fim de pega. Esses resultados corroboram com os resultados de tempo encontrados para o início e fim de pega obtidos com o Aparelho de Vicat, onde os tempos médios foram de, aproximadamente, 1,5 horas e 3,5 horas, para o início e o fim de pega.

Em relação ao pico de hidratação da alita, observa-se uma diminuição na temperatura de pico de temperatura com o aumento de teor de adição de MNR, provavelmente associada ao maior teor de partículas sólidas no sistema, o que reduz os espaços disponíveis para a formação dos compostos, diminuindo, assim, a taxa de reação do cimento, e, reduzindo, portanto, o calor liberado e a temperatura da mistura (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Após o pico principal de hidratação da alita, observa-se um segundo pico de aumento de temperatura apenas para as misturas com 10% e 15% de MNR adicionado, provavelmente associado à formação das fases AFm (monosulfoaluminato de cálcio hidratado). A formação deste composto acontece nestas misturas devido ao aumento do teor de SO_3 com a adição do resíduo (BULLARD *et al.*, 2011).

4.3 Caracterização das argamassas no estado fresco

A seguir, serão apresentados os ensaios de caracterização das argamassas de referência, e das argamassas com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, em relação à massa de cimento *Portland* branco, analisadas através da avaliação reológica (*Flow Table*, *Squeeze Flow* e Reometria Rotacional), determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado, e do índice de retenção de água.

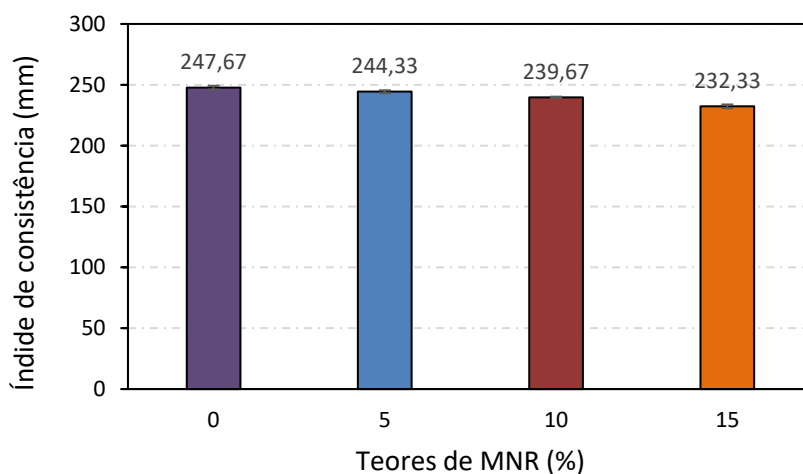
4.3.1 Avaliação reológica das argamassas (*Flow Table*, *Squeeze Flow* e Reometria Rotacional)

4.3.1.1 Consistência (*Flow-Table*)

A Figura 44 mostra os resultados dos índices de consistência das argamassas, obtidos por meio da mesa de consistência (*flow-table*).

Observa-se uma redução no índice de consistência com a incorporação de MNR. A argamassa de referência apresentou um índice de consistência de 248 mm, enquanto as argamassas com 5% 10% e 15% apresentaram 244 mm, 240 mm e 232 mm, aproximadamente, ou seja, a redução do espalhamento em função do teor de MNR é pouco significativa (cerca de 7%).

Figura 44 - Índice de consistência das argamassas em função do teor de adição do minério não reagido.



FONTE: A autora.

O impacto negativo do MNR apresentou evidências de diferença significativa com relação ao *flow-table*, como observado na análise ANOVA (Tabela 12), esse impacto negativo pode ser explicado pela redução da relação água / mistura seca. Contudo, apesar das partículas finas de MNR reterem mais água, elas podem funcionar como lubrificantes no processo de mistura, o que diminui o impacto negativo dessas partículas com relação a taxa de cisalhamento (SENFF *et al.*, 2015).

Tabela 12 - Confiança estatística para o ensaio de *flow-table*, através de análise de variância (ANOVA).

Flow-Table	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F_c	Efeito Significativo
	397,34	3	132,44	83,65	0,0000	4,07	Sim

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

O *flow table* é um método monoponto, ou seja, um método que mede o fluxo da matéria por meio de uma única taxa de cisalhamento, sendo assim, esse método é incapaz de caracterizar as argamassas de maneira completa, visto que os resultados obtidos através do *flow table* não dissociam a contribuição dos principais parâmetros reológicos (KOEHLER; FOWLER, 2003). Cardoso (2009) também afirma que é impossível descrever o comportamento da mistura por um único valor de medida, devendo ser avaliado por um perfil reológico medido com precisão e, se possível, simulando as solicitações práticas reais, já que o comportamento pode variar em função de fatores como a tensão e a taxa de cisalhamento.

Desta forma, os ensaios de *squeeze-flow* e reometria rotacional foram realizados para melhor análise do comportamento reológico das argamassas contendo MNR.

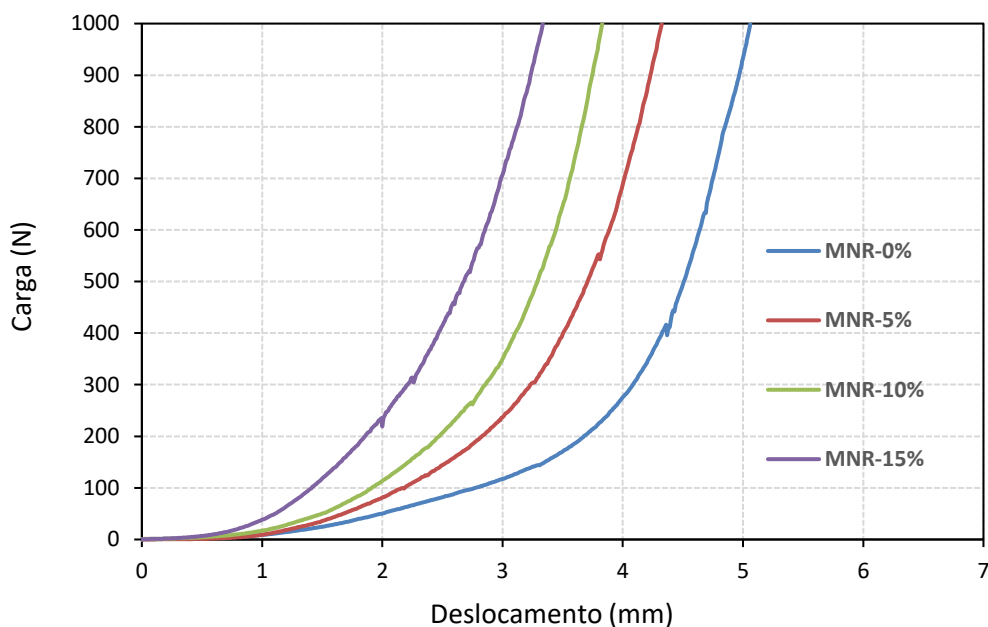
4.3.1.2 Squeeze-Flow

Na Figura 45 são apresentadas as curvas obtidas no ensaio de *squeeze-flow* (carga em função do deslocamento), para as argamassas de referência e com teores de 5%, 10% e 15% de MNR, 15 minutos após a mistura. Nota-se que o estágio I, referente ao regime de deformação elástica, é bastante curto, imperceptível dentro da escala do gráfico. Os estágios II, referente à grandes deformações com baixo acréscimo de carga, e III, referente à pequenas deformações com grande acréscimo de carga, são mais perceptíveis.

Observa-se na Figura 45, uma redução no deslocamento obtido ao final do ensaio, com o aumento de adição de MNR, evidenciando, assim, que a adição do resíduo é responsável por uma redução na plasticidade das argamassas. A argamassa de referência apresentou um deslocamento final de 5,0 mm, enquanto que as argamassas com 5%, 10% e 15% de MNR apresentaram deslocamentos de 4,3 mm, 3,8 mm e 3,3 mm, respectivamente. O comportamento observado pode ser explicado pelo maior teor de finos nas argamassas com adição de MNR, que perturbam as linhas de fluxo, tornando, assim, as argamassas mais viscosas. Além disto, as partículas de MNR adsorvem uma parcela da água da mistura, impedindo que esta contribua para a fluidez da argamassa, o que contribui para a redução na plasticidade observada.

A tensão de escoamento pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, formando uma estrutura espacial rígida de partículas (Oliveira et al., 2000). Como a adição do MNR torna essa estrutura cada vez mais rígida de acordo com os teores empregados, a tensão de escoamento, ou seja, a tensão necessária para romper a estrutura tridimensional de partículas, é cada vez maior.

Figura 45 - Perfil típico das curvas obtidas por *squeeze-flow* para as argamassas de referência e com teores de 5%, 10% e 15% de MNR, utilizando a taxa de deslocamento de 0,1 mm/s, 15 minutos após mistura.



FONTE: A autora.

Verifica-se uma redução da plasticidade em função da adição de MNR nas argamassas. Com a mesma taxa de deslocamento, a argamassa de referência foi a que mais deformou em relação às argamassas com adição, precisando de menores cargas para uma mesma deformação. Em relação às argamassas com adição, quanto maior o teor de MNR, mais rígida a argamassa é, precisando de cargas cada vez maiores para obter a mesma deformação, reflexo da redução do estágio II. Isso se deu pelo maior teor de finos presentes nas misturas, que perturbam as linhas de fluxo e as tornam as argamassas mais viscosas, além da finura do resíduo, que contribui para que a água da mistura seja adsorvida e não permita que esta contribua para o aumento de sua fluidez. Desta forma, a adição do resíduo resulta na redução do estágio de deformação plástica e fluxo viscoso (estágio II) necessitando, assim, de maiores cargas para o mesmo deslocamento, o que gera dificuldades na aplicação da argamassa em obra (CARDOSO, 2009). O início do estágio III, para todas as misturas, ocorreu em deformações cada vez menores à medida que o tempo de hidratação aumentou.

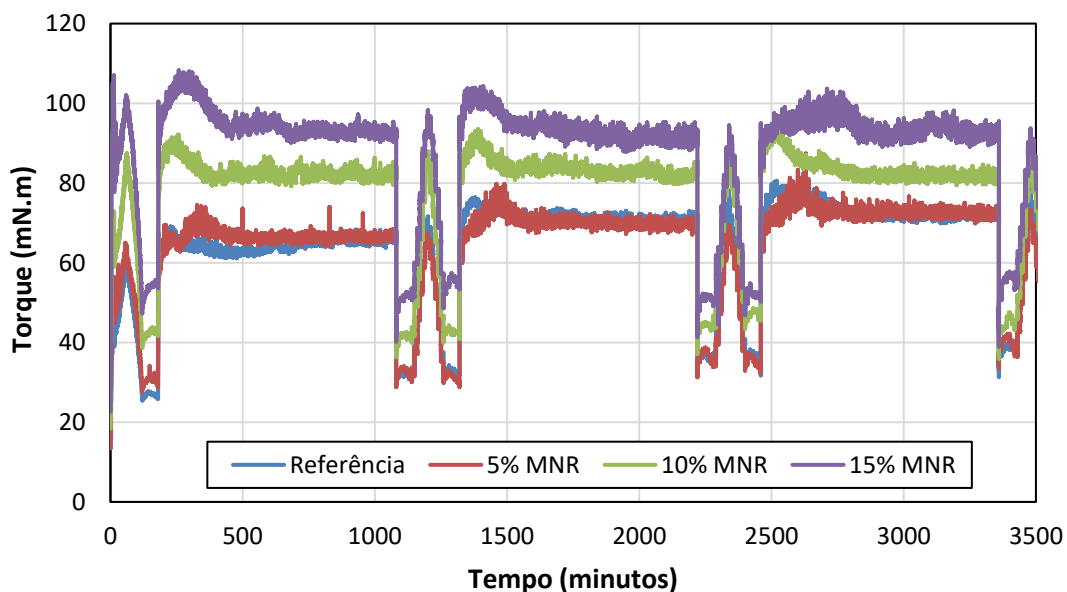
Isso se dá pelo enrijecimento destas argamassas, que ocorre pela intensificação dos fenômenos de aglomeração das partículas de cimento em meio aquoso e de hidratação do cimento, resultando em aglomerados cada vez maiores e mais fortes (BETIOLI, 2009).

4.3.1.3 Reometria Rotacional

Na Figura 46 são apresentadas as curvas provenientes do ensaio de reometria (Torque em função do Tempo) das argamassas com diferentes teores de adição de MNR.

Observa-se um aumento no torque em função do aumento da adição de MNR e, enquanto a argamassa de referência apresentou torques próximos de 60 mN.m no início do ensaio, os valores para as argamassas contendo 5%, 10% e 15% de adição do MNR foram da ordem de 70 mN.m, 80 mN.m e 100 mN.m, respectivamente. Esse resultado evidencia o impacto negativo da adição de MNR na reologia das pastas cimentícias, devido à maior quantidade de partículas sólidas na suspensão.

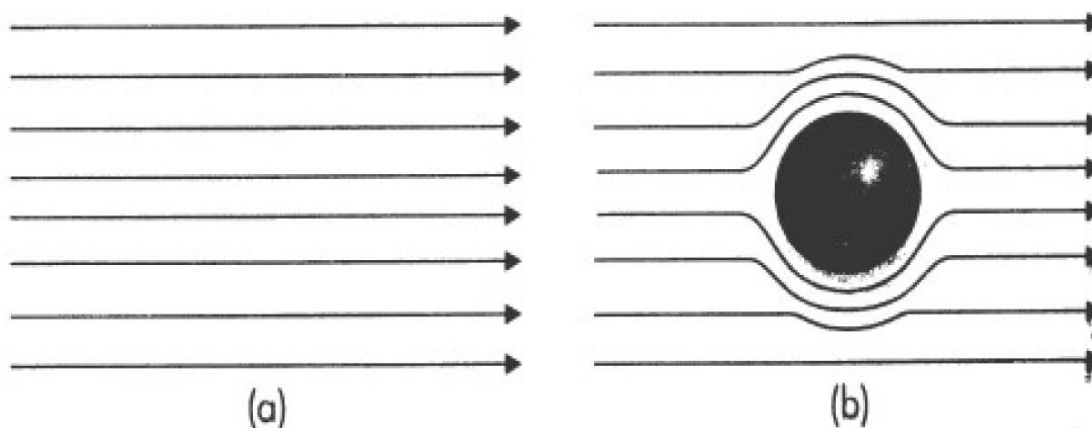
Figura 46 - Reologia das pastas contendo MNR, avaliadas por meio do reômetro, representada pelo torque em função do tempo.



FONTE: A autora.

O aumento do torque com a adição do MNR ocorre, pois, as partículas do resíduo atuam como uma barreira ao escoamento do fluido ao seu redor, perturbando as linhas de fluxo, o que diminui a consistência da mistura, conforme ilustrado na Figura 47.

Figura 47 - Desenho esquemático indicando o efeito da presença de uma partícula esférica sobre as linhas de fluxo de um fluido submetido ao cisalhamento: fluido (a) isento e (b) contendo partículas finas.



FONTE: Oliveira *et al.*, 2000.

A Tabela 13 apresenta a área de histerese e os parâmetros reológicos ao se aplicar o modelo de Herschel-Bulkley no primeiro ciclo de cisalhamento, aos 2 minutos de ensaio. Observam-se aumentos no parâmetro de tensão de escoamento (a) e na viscosidade plástica (η_{pl}) com o aumento do teor de adição. Em relação ao índice de comportamento (c), a adição do MNR não influenciou significativamente e todas as pastas apresentaram comportamento pseudoplástico.

A área de histerese é uma representação do trabalho realizado pela mistura, e é proporcional à energia de mistura necessária para romper a estrutura dos aglomerados e homogeneizar a pasta (BANFILL, 2006; CASTRO, 2007). Observa-se que o aumento do teor de MNR adicionado elevou a área de histerese, determinada no primeiro ciclo de cisalhamento. Desta forma, para se obter a mesma consistência da pasta de referência, é necessária maior energia de mistura e lançamento à medida que se adiciona MNR.

Tabela 13 - Parâmetros reológicos obtidos pelo modelo de Herschel-Bulkley.

Teor de MNR	Parâmetros reológicos			η_{pl} (mN.m.min)	Comportamento	Área de histerese (mN.min)
	a	b	c			
0%	21,3	4,16	0,60	0,96	Pseudoplástico	88,27
5%	26,4	3,42	0,44	1,10	Pseudoplástico	121,82
10%	32,2	6,54	0,58	1,38	Pseudoplástico	189,65
15%	34,8	11,50	0,48	1,67	Pseudoplástico	228,55

FONTE: A autora.

Os ensaios de *flow-table*, *squeeze-flow* e reometria rotacional evidenciaram a perda da plasticidade das pastas e argamassas com o aumento do teor de MNR adicionado, o que ocorreria com qualquer outra partícula sólida adicionada com a mesma granulometria do MNR. O comportamento observado é devido, em parte, ao maior teor de partículas sólidas nas misturas e ao fato de as partículas do MNR atuarem como uma barreira ao escoamento do fluido ao seu redor, perturbando as linhas de fluxo, que deixam de se apresentarem como lâminas paralelas e passam a se formar de maneira curvada, conforme ilustrado na Figura 47 (Oliveira *et al.*, 2000), o que eleva a viscosidade da mistura.

Ademais, devido à elevada finura do resíduo, evidenciada nos resultados de área superficial específica Blaine e granulometria, uma parcela da água é adsorvida pelas partículas do MNR, reduzindo, assim, a quantidade de água disponível para a argamassa (RIBEIRO *et al.*, 2013). Por fim, partículas finas apresentam uma tendência natural de se aglomerarem em meio aquoso, devido a forças capilares e de *Van der Waals* (PILEGGI *et al.*, 2001). Estes aglomerados são responsáveis por aumentar a viscosidade e a tensão de escoamento da argamassa reduzindo, assim, a plasticidade da mistura (YANG; JENNINGS, 1995; CASTRO; LIBORIO; PANDOLFELLI, 2011; CARDOSO; JOHN; PILEGGI, 2009).

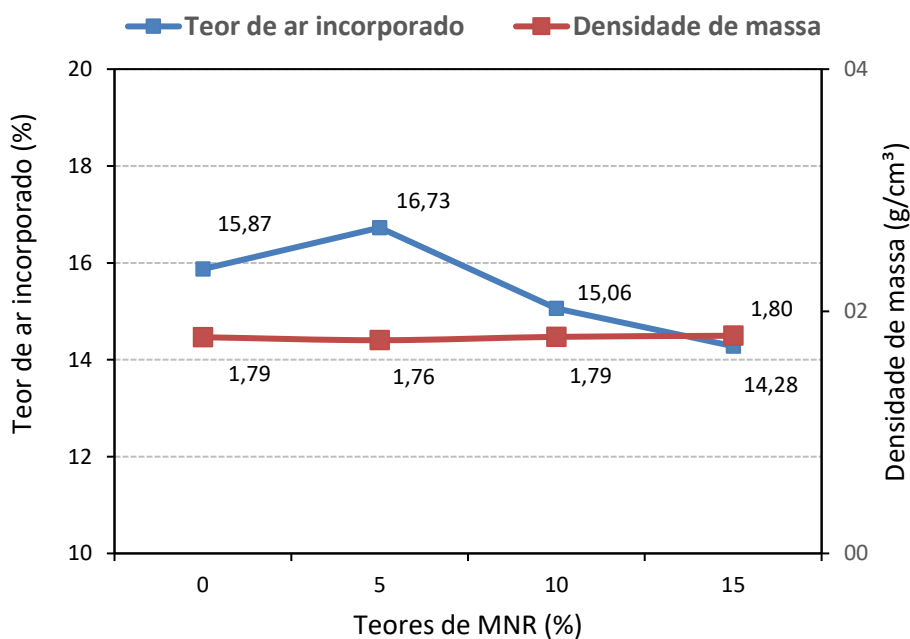
4.3.2 Determinação da densidade de massa e teor de ar incorporado

A Figura 48 apresenta os resultados encontrados para a densidade de massa e do teor de ar incorporado das amostras de argamassas de referência e

com as adições de MNR. Observou-se que não há alteração significativa nos valores de densidade de massa, apesar da redução do teor de ar incorporado de 10% para as argamassas com adição de 15% de MNR, quando comparadas às argamassas de referência.

Observa-se um pequeno aumento do teor de ar incorporado, e consequente redução da densidade de massa, das argamassas com adição de 5% do resíduo, quando comparada com a referência. Entretanto, para os teores de 10% e 15%, observa-se uma redução do teor de ar incorporado, e consequente aumento da densidade de massa. Conforme a avaliação da confiança estatística ANOVA (Tabela 14) esses valores apresentam uma diferença significativa com relação à adição de MNR, devido a compacidade que o MNR promove na matriz cimentícia, com consequente aumento da densidade de massa e redução do teor do ar incorporado, como pode ser verificado nas argamassas com teores de 10% e 15% de MNR, resultado do preenchimento dos vazios pelas partículas do MNR, corroborando com os resultados obtidos para as argamassas no estado endurecido.

Figura 48 - Densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas, em função do teor de MNR.



FONTE: A autora.

Tabela 14 - Confiança estatística para o ensaio de densidade de massa e teor de ar incorporado, através de análise de variância (ANOVA).

	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
Teor de ar	1218,92	2	406,31	47,12	0,0000	4,07	Sim
Densidade	411,43	3	1139,78	14,17	0,0001	4,07	Sim

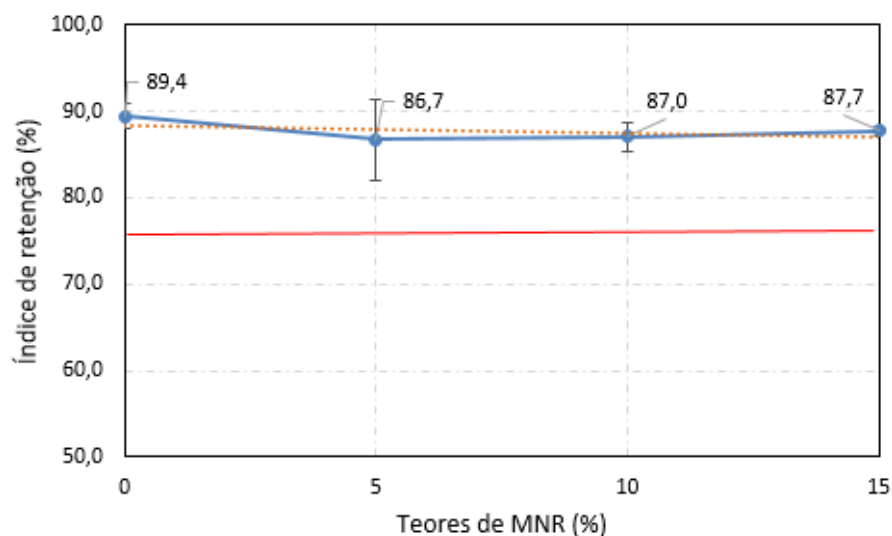
Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

4.3.3 Determinação do índice de retenção de água

A Figura 49 apresenta os índices de retenção de água das argamassas estudadas, com valores iguais a 89,4%, 86,7%, 87,0% e 87,7% para as argamassas de referência e com adição de 5%, 10% e 15% do resíduo, respectivamente. Os valores de retenção não diminuíram significativamente com o aumento da adição de MNR, os resultados estão próximos, não apresentando evidências de diferença significativa, como observado na análise ANOVA (Tabela 18).

Figura 49 - Índice de retenção das argamassas em função do teor de adição do minério não reagido.



Fonte: A autora.

Tabela 15 - Confiança estatística para o ensaio de índice de retenção, através de análise de variância (ANOVA).

Índice de retenção	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
	13,48	3	4,49	0,66	0,5986	4,07	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Essa pequena diminuição do índice de retenção de água é provavelmente devida à sua elevada finura, o que resulta na compacidade do material, e no preenchimento dos vazios pelas partículas do resíduo. No entanto, todos os valores estão dentro do limite estabelecido pela NBR 13277 (ABNT, 2005), que estabelece que o índice de retenção precisa ser superior a 75%. Uma maior retenção de água no interior da argamassa favorece a redução da exsudação, fator positivo e que auxilia na hidratação adequada da matriz cimentícia (MARIANO, 2017).

4.4 Caracterização das argamassas no estado endurecido

Serão apresentados, a seguir, os ensaios de caracterização das argamassas no estado endurecido, através da determinação da porosidade e densidade aparentes, absorção de água por capilaridade; resistências à tração na flexão e à compressão axial e módulo de elasticidade dinâmico.

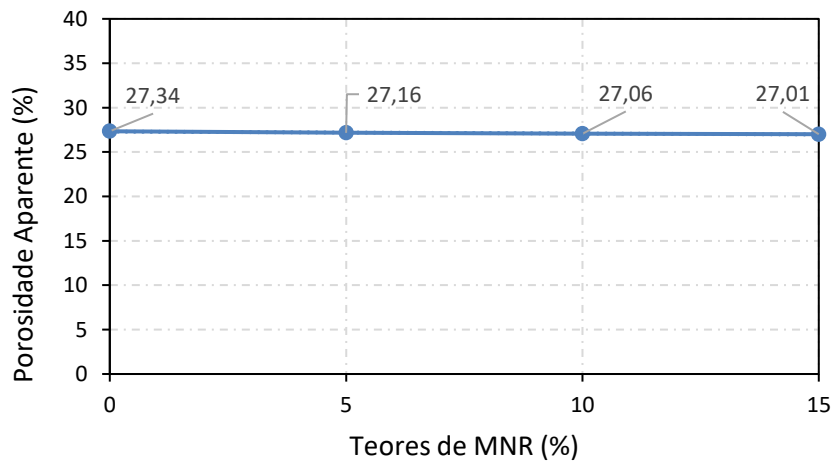
4.4.1 Determinação da porosidade e densidade aparentes

Os resultados de porosidade e da densidade aparentes das argamassas contendo diferentes teores de MNR, aos 28 dias de idade, estão apresentados nas Figuras 50 e 51, respectivamente.

Devido à elevada finura das partículas do MNR, sua adição poderia promover um aumento da compacidade da argamassa, a partir de um melhor empacotamento dessas partículas. Contudo, a perda de plasticidade com a

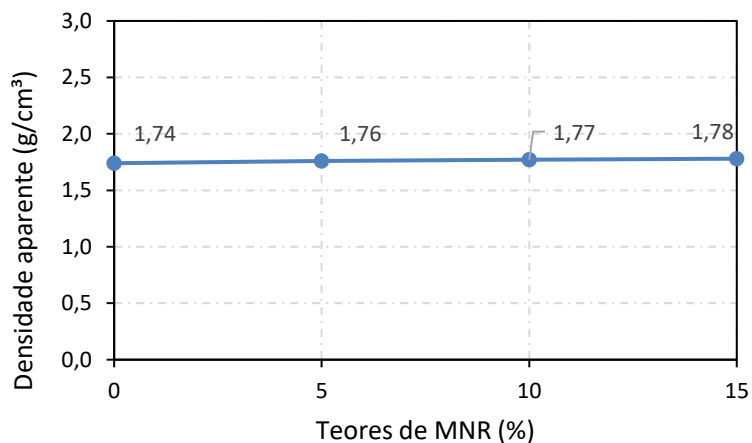
adição do resíduo, observada nos ensaios de *flow-table*, *squeeze-flow* e reometria rotacional, gerou dificuldades na moldagem e adensamento, o que, provavelmente, resultou em um aumento na porosidade. Desta forma, com a ocorrência conjunta destes efeitos, não se observou uma diferença significativa na porosidade e densidade aparentes das argamassas, como observado na análise ANOVA (Tabela 16).

Figura 50 - Porosidade aparente das amostras de argamassas em função do teor de MNR, aos 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Figura 51 - Densidade aparente das amostras de argamassas em função do teor de MNR, aos 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Tabela 16 - Confiança estatística para o ensaio de porosidade e densidade aparentes, através de análise de variância (ANOVA).

	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F _c	Efeito Significativo
Porosidade	0,27	3	0,09	1,56	0,2739	4,07	Não
Densidade aparente	0,00	3	0,00	2,41	0,1425	4,07	Não

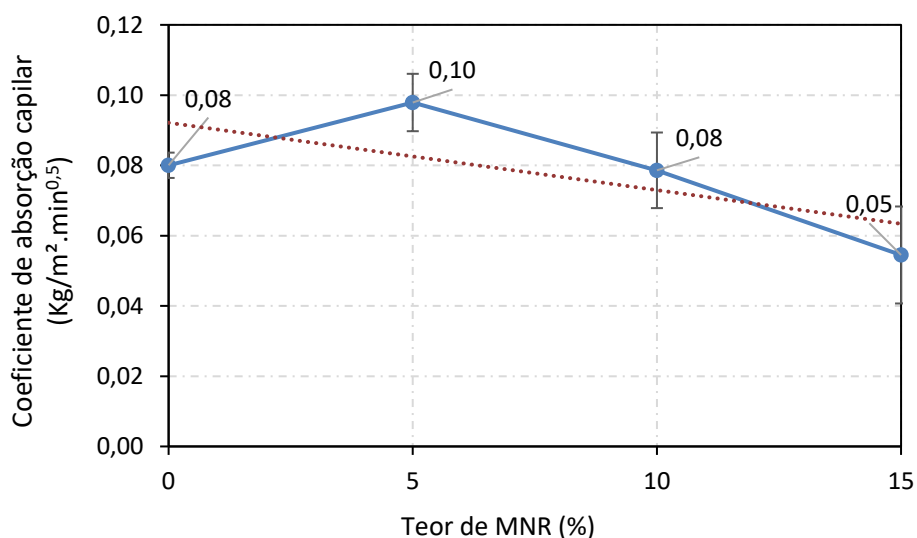
Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

4.4.2 Determinação da absorção de água por capilaridade

Os coeficientes de absorção capilar das argamassas estudadas em função do teor de MNR, aos 28 dias, estão apresentados na Figura 52. Observa-se que há um aumento de 20% no valor da absorvidade devido à adição de 5% de MNR, em comparação à argamassa de referência. No entanto, a adição do MNR em teores de 10% e 15% promove uma redução do coeficiente de absorção de até 37,5%, em relação a argamassa de referência.

Figura 52 - Coeficientes de absorção capilar das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.



Fonte: A autora.

Conforme observado na análise ANOVA (Tabela 17), os valores encontrados apresentam evidências de diferença significativa do MNR na absorção capilar. As partículas mais finas do MNR tendem a diminuir a quantidade relativa de poros capilares e sua interconectividade. Conseqüentemente, ocorre uma diminuição da sucção capilar (10% e 15% de adição de MNR). No entanto, o pequeno aumento da sucção capilar para a argamassa com adição de 5% de MNR é provavelmente consequência de uma leve indução de interconectividade dos poros (SENFF *et al.*, 2015).

Tabela 17 - Confiança estatística para o ensaio de absorção capilar, através de análise de variância (ANOVA).

Absorção	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F_c	Efeito Significativo
	0,00	3	0,00	9,84	0,0046	4,07	Sim

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

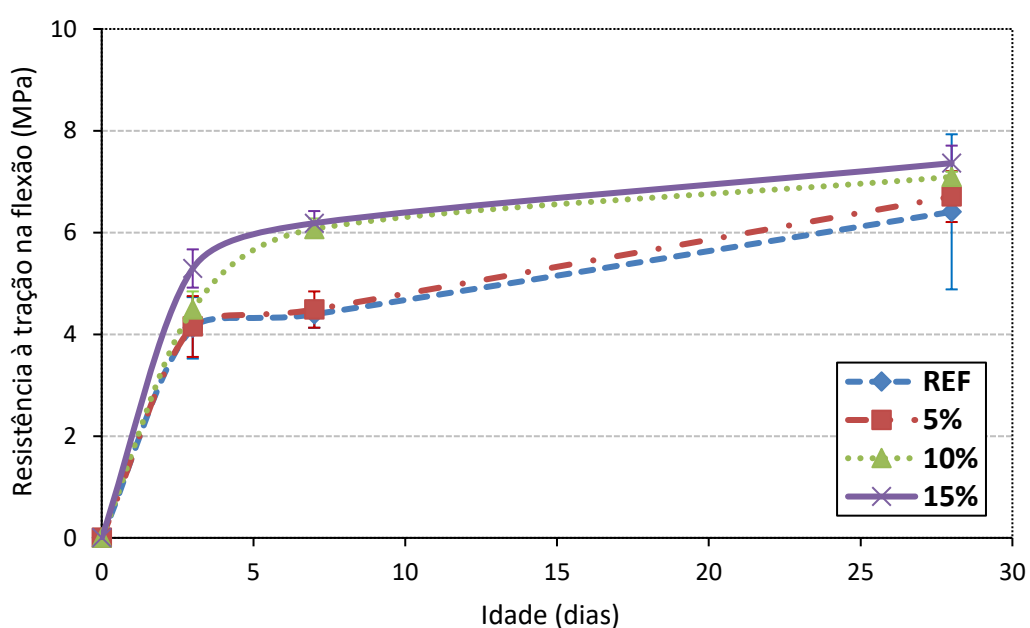
Segundo Meng (1994), poros com dimensões maiores que 0,1 micrômetros (10^{-7} m) e menores que 1 milímetro (10^{-3} m) são primordiais para o fenômeno da ascensão da água por capilaridade. Na distribuição granulométrica do minério não reagido, é observado que a maior parcela das partículas de MNR possui tamanho de grãos menores que 0,1 mm, valores que estão dentro da faixa de dimensões que são primordiais à capilaridade. Portanto, com a adição do MNR, uma pequena parte desses poros são fechados, reduzindo a sucção capilar e, conseqüentemente, o coeficiente de absorção capilar das argamassas contendo maiores teores deste material.

4.4.3 Determinação das resistências à tração na flexão e à compressão axial

As Figuras 53 e 54 mostram os resultados obtidos nos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão axial das argamassas, respectivamente, com os diferentes teores de adição de MNR, em função das

idades dos corpos de prova ensaiados. Observa-se que, de forma geral, a adição do MNR proporcionou um aumento na resistência mecânica das argamassas, atingindo, para as argamassas contendo 15% de MNR, um aumento de 13% e 11,4%, aos 28 dias de idade, para as amostras submetidas à tração na flexão e à compressão axial, respectivamente.

Figura 53 - Resistência à tração na flexão das argamassas com diferentes teores de adição de MNR em função das idades de ensaio.



Fonte: A autora.

Pode-se observar que as argamassas com adições de MNR apresentaram maiores diferenças de resistências à tração na flexão na idade de 7 dias, quando comparadas às argamassas de referência e com 5% de MNR. Nas idades de 3 e 28 dias esse aumento de resistência não foi significativo conforme observado na análise ANOVA (Tabela 18).

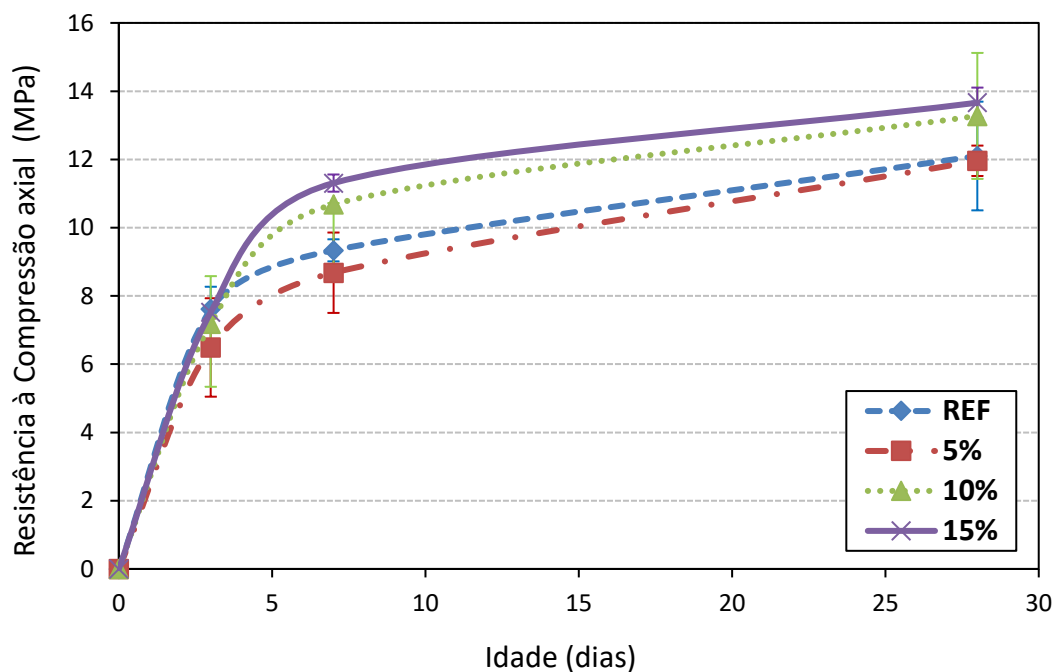
Tabela 18 - Confiança estatística para o ensaio de resistência à tração, através de análise de variância (ANOVA).

Idade (dias)	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F _c	Efeito Significativo
3	2,66	3	0,89	3,59	0,0658	4,07	Não
7	8,57	3	2,85	38,37	0,0000	4,07	Sim
28	1,60	3	0,53	0,79	0,5333	4,07	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Figura 54 - Resistência à compressão axial das argamassas com diferentes teores de adição de MNR em função das idades de ensaio.



FONTE: A autora.

Conforme observado na análise ANOVA (Tabela 19) as argamassas com adições de MNR apresentaram maiores resistências à compressão axial quando comparadas às argamassas de referência, porém esses valores só apresentaram diferença significativa na idade de 7 dias.

Tabela 19 - Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, através de análise de variância (ANOVA).

Idade (dias)	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F _c	Efeito Significativo
3	3,40	3,00	1,13	1,26	0,3505	4,07	Não
7	11,32	3,00	3,77	5,06	0,0297	4,07	Sim
28	5,71	3,00	1,90	1,55	0,28	4,07	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

O pequeno aumento dos valores de resistência mecânica para argamassas contendo 15% de MNR pode ser atribuído ao efeito físico da adição, devido à melhoria no empacotamento das partículas. A maior compactação do material e consequente aumento da densidade é resultado do preenchimento dos vazios pelas partículas do resíduo (LUCAS; FERREIRA; AGUIAR, 2013).

Lucas, Ferreira e Aguiar (2013) também observaram que a adição de dióxido de titânio em argamassas de cal provocou um pequeno acréscimo nas resistências à tração na flexão e à compressão axial, o que pode ser explicado pela elevada área superficial do material, o que possibilita o empacotamento das partículas e o preenchimento de espaços vazios (efeito *filler*).

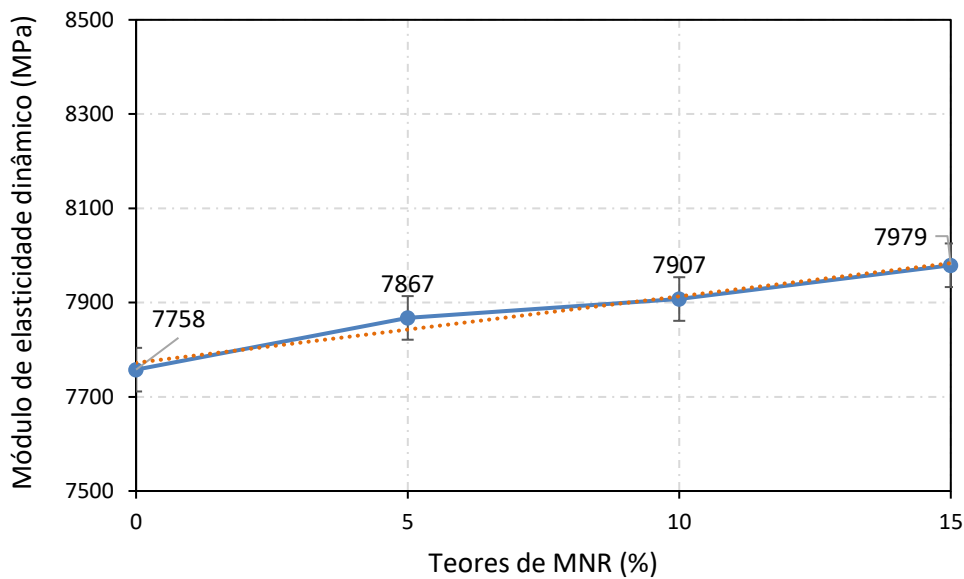
4.4.4 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade está relacionado ao comportamento elástico de um material e pode fornecer informações sobre a deformabilidade e rigidez, por exemplo, de uma argamassa de revestimento. Através desta propriedade, é possível obter o conhecimento a respeito de fissuras, que estão ligadas a muitos processos envolvendo fenômenos patológicos (SILVA; CAMPITELI, 2006).

Na Figura 55, são apresentados os valores de módulo de elasticidade dinâmico obtidos para as argamassas estudadas. É verificado um aumento no valor do módulo de elasticidade dinâmico para os teores de 5% e 10% de adição, de, respectivamente, 1,4% e 1,8% maiores se comparado à argamassa de

referência. Para o teor de 15% de adição de MNR foi observado um aumento de quase 3% em relação à argamassa de referência. Porém esses aumentos não apresentam evidências de diferenças significativas, conforme pode ser observado na análise ANOVA (Tabela 20).

Figura 55 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.



FONTE: A autora.

Tabela 20 - Confiança estatística para o ensaio da determinação do módulo de elasticidade, através de análise de variância (ANOVA).

Módulo de Elasticidade	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F_c	Efeito Significativo
	77140,80	3,00	25713,60	0,85	0,51	4,07	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

No cálculo do modo de elasticidade dinâmico, é levado em conta a velocidade de propagação ultrassônica nas amostras de argamassas, como

mostrado na Equação (22). Um tempo elevado para que o pulso atravessasse a amostra indica uma maior quantidade de porosidade e/ou microfissuras, que desviam o caminho do pulso e diminuem a velocidade deste (SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2013). Então, para um maior valor de velocidade de propagação ultrassônica pode ser gerado um maior valor de módulo de elasticidade dinâmico e significar um menor número de porosidade e microfissuras, e conseqüentemente, maior resistência (BENACHOUR *et al.*, 2008).

Esses resultados são compatíveis com os resultados de resistência mecânica, apresentados anteriormente. Esta relação entre o módulo de elasticidade dinâmico e a resistência mecânica das argamassas, também foi observada em outros estudos (DURAZO-CARDENAS; CORBETT; STEPHENSON, 2014; YILDIRIM; SENGUL, 2011; AMORIM JUNIOR; SILVA; RIBEIRO, 2016).

4.5 Caracterização das argamassas no estado aplicado

Para finalizar a caracterização básica das argamassas de revestimento, foram realizados ensaios de caracterização no estado “aplicado”, por meio da avaliação da determinação da resistência de aderência à tração e da determinação da absorção de água sob baixa pressão (Pipeta de *Karsten* ou Método do Cachimbo) em alvenarias de blocos cerâmicos chapiscadas.

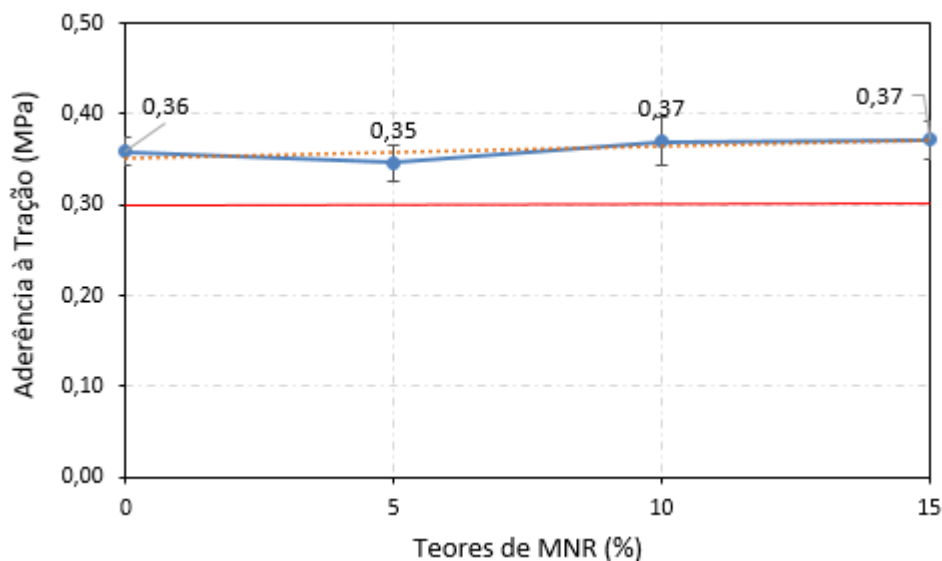
4.5.1 Determinação da resistência de aderência à tração

As resistências de aderência à tração das amostras de argamassas de referência e contendo MNR são apresentadas na Figura 56. Observa-se que não houve variação significativa entre os resultados, conforme pode ser observado na análise estatística ANOVA (Tabela 21), estando todas as amostras de argamassas ligeiramente acima do valor ao exigido pela NBR 13528 (ABNT, 2005), que é de 0,3 MPa, aos 28 dias.

Segundo Cardoso (2009), as argamassas de revestimento não precisam ter função estrutural e, por essa razão, a resistência mecânica poderia ser considerada um parâmetro secundário no desempenho do revestimento, porém,

a resistência à tração da argamassa de revestimento é um dos componentes que influenciam na resistência de aderência à tração, representando o valor máximo que a resistência de aderência à tração pode atingir (ANTUNES, 2005).

Figura 56 - Resistência de aderência à tração das argamassas, aos 28 dias, em função do teor de MNR.



FONTE: A autora.

Tabela 21 - Confiança estatística para o ensaio de resistência de aderência à tração, através de análise de variância (ANOVA).

Aderência à Tração	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F_c	Efeito Significativo
	0,00	3,00	0,00	0,82	0,5166	4,07	Não

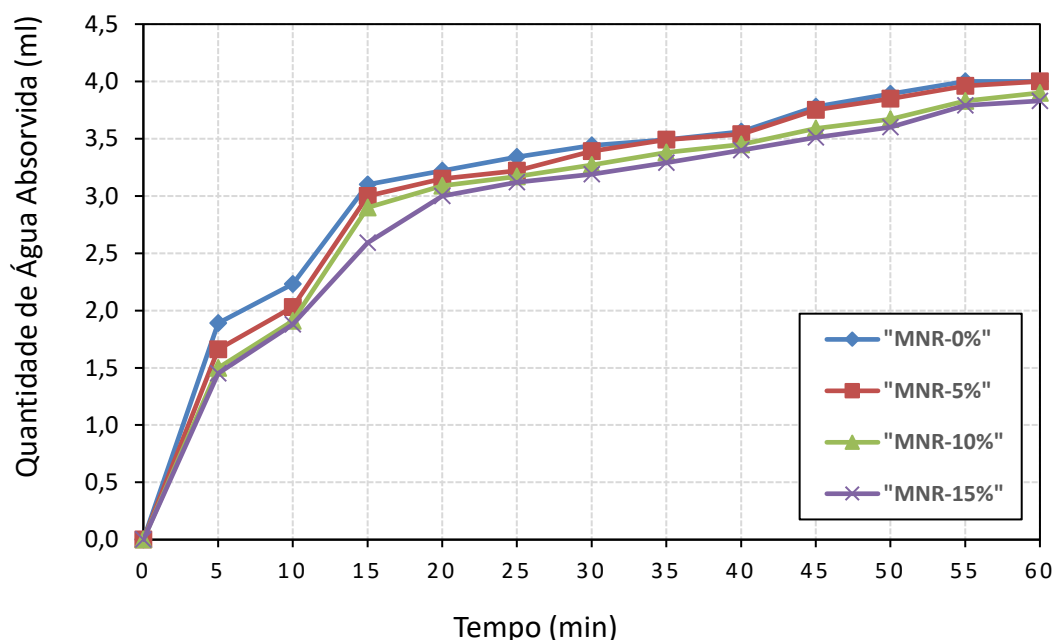
Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

4.5.2 Determinação da absorção de água sob baixa pressão (Pipeta de Karsten)

A Figura 57, apresenta, através dos resultados experimentais de absorção de água sob baixa pressão, a evolução da permeabilidade do revestimento, obtida com Pipeta de Karsten (Método do Cachimbo), durante 60 minutos, para as argamassas de referência e com adições de 5%, 10%, e 15% de MNR.

Figura 57 - Absorção/permeabilidade à água das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, pelo método do cachimbo.



FONTE: A autora.

Nota-se que a absorção de teores mais elevados de água ocorreu com a argamassa sem incorporação de MNR e que os painéis revestidos com argamassas contendo 15% e 10% de MNR apresentaram uma discreta redução nos valores de absorção, não sendo significativa, conforme resultados de análise estatística ANOVA (Tabela 22).

Tabela 22 - Confiança estatística para o ensaio de absorção de água sob baixa pressão, através de análise de variância (ANOVA).

Pipeta de Karsten	SQ	GL	MQ	F	Valor p	F_c	Efeito Significativo
	0,00	2	0,00	0,53	0,3257	4,07	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Embora os resultados não apresentem diferenças significativas entre si, a absorção de água do revestimento foi diminuindo mais lentamente entre os 15 e os 60 minutos. Isto era esperado, uma vez que nesse período ocorre uma importante alteração na porosidade e na microestrutura das argamassas devido à hidratação do cimento e à carbonatação do hidróxido de cálcio proveniente da cal e do cimento, que levam à redução da porosidade e, conseqüentemente, à redução da permeabilidade e da absorção de água (ALMEIDA DIAS; CARASEK, 2003).

4.6 Avaliação das argamassas quanto à capacidade fotocatalítica

A seguir, serão mostradas as etapas de desenvolvimento do aparato de fotocatalise e os ensaios para verificação da capacidade fotocatalítica das argamassas de revestimento: análise microestrutural, avaliação da degradação de compostos orgânicos aderidos (resazurina e azul de metileno) e de gases poluentes (NO_x) na superfície das argamassas.

4.6.1 Desenvolvimento do aparato de fotocatalise

O aparato de fotocatalise desenvolvido, nesta pesquisa, para avaliação e quantificação da degradação dos gases NO_x e dos compostos orgânicos aderidos à superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno) pode ser visualizado na Figura 58.

O aparato é constituído de três sistemas principais: i) sistema de gases; ii) Célula do Fotoreator e; iii) Análise e Aquisição de Dados. Estes sistemas serão melhor detalhados nas próximas sessões.

Figura 58 - Aparato de fotocatalise desenvolvido nesta pesquisa, para a avaliação e quantificação da degradação dos NOx e de compostos orgânicos aderidos na superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno).



FONTE: A autora.

4.6.1.1 Sistema de Gases

O sistema de gases é constituído por um cilindro de óxido nítrico (NO) com concentração de 500 ppmv, estabilizado em nitrogênio (N₂), para simular a atmosfera poluída na célula do fotoreator. E o outro cilindro consiste de ar sintético (79,5 % de N₂ e 20,5 % de O₂), para simular o ar atmosférico (Figura 59). A tubulação foi constituída por mangueiras de poliuretano e conexões de engate rápido.

A partir dos reguladores dispostos na saída dos cilindros é controlada a taxa de fluxo do fluido (l/min), e feita a calibração da concentração de poluente

(ppmv) e do ar sintético (ppmv) desejados para o ensaio e, posteriormente, é medida a umidade relativa do ar (%) e a temperatura.

Figura 59 - Cilindros de óxido nítrico (NO), estabilizado em nitrogênio (N₂), e de ar sintético, utilizados para simular a atmosfera poluída na célula do fotoreator do aparato de fotocatalise.



FONTE: A autora.

4.6.1.2 Célula do Fotoreator

A célula do fotoreator foi desenvolvida em MDF (*Medium Density FiberBoard*) com espessura de 2 mm, e revestimento laminado. As dimensões efetivas da célula do fotoreator são de: 100x60x20 cm³, apresentando-se em duas partes, a superior (tampa) e a inferior (base), visando a realização de ensaios futuros com quantidades e dimensões variadas de corpos de provas.

A tampa (parte superior, Figura 60a) possui quatro lâmpadas de 30 W (comprimento de 90 cm e radiação UV-A 315-400 nm) conectadas a um reator dimerizável. As quatro lâmpadas (UV-A) que estão dispostas na parte superior da célula do fotoreator foram centralizadas, pois, a radiação UV-A apresenta uma

maior homogeneização de radiação no centro e menor incidência nas extremidades da célula (MELO, 2012).

A base da célula do fotoreator (parte inferior), por onde passa o fluxo de gases para ocorrência das reações químicas e, conseqüentemente, ocorre a degradação do poluente NOx e dos compostos orgânicos aderidos (resazurina e azul de metileno) foi adaptada para a colocação de 12 corpos de prova (Figura 60b).

Visando estabelecer, no interior da célula do fotoreator, um fluxo mais próximo de um escoamento laminar, foi colocada uma placa de vidro de borossilicato sobre os corpos de prova, delimitando a passagem dos gases e minimizando o efeito dispersivo das partículas no interior da célula do fotoreator.

A vedação entre as duas partes da célula do fotoreator é feita por uma borracha vulcanizada que se acomoda perfeitamente e que, após serem apertadas pelos parafusos de fixação, vedam a ligação entre a tampa e a base, impossibilitando o escapamento dos gases (Figura 60c).

Figura 60 - Visualização interna das partes (A) superior e (B) inferior da célula do fotoreator do aparato de fotocatalise desenvolvido nesta pesquisa e (C) seu sistema de vedação.



(A)

(B)



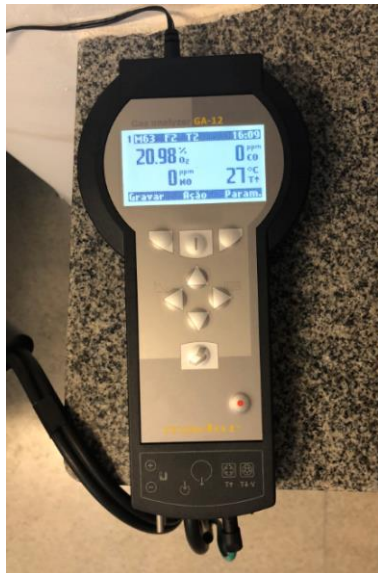
(C)

FONTE: A autora.

4.6.1.3 Análise e Aquisição de Dados

O sistema de análise e aquisição dos dados foi composto por um analisador de NOx (gás mensurado através do princípio eletroquímico), acoplado à tubulação após a célula do fotoreator (Figura 61). Quanto à aquisição dos dados, esta é realizada por um computador conectado ao analisador.

Figura 61 - Analisador de Gases, acoplado à tubulação após a célula do fotoreator.



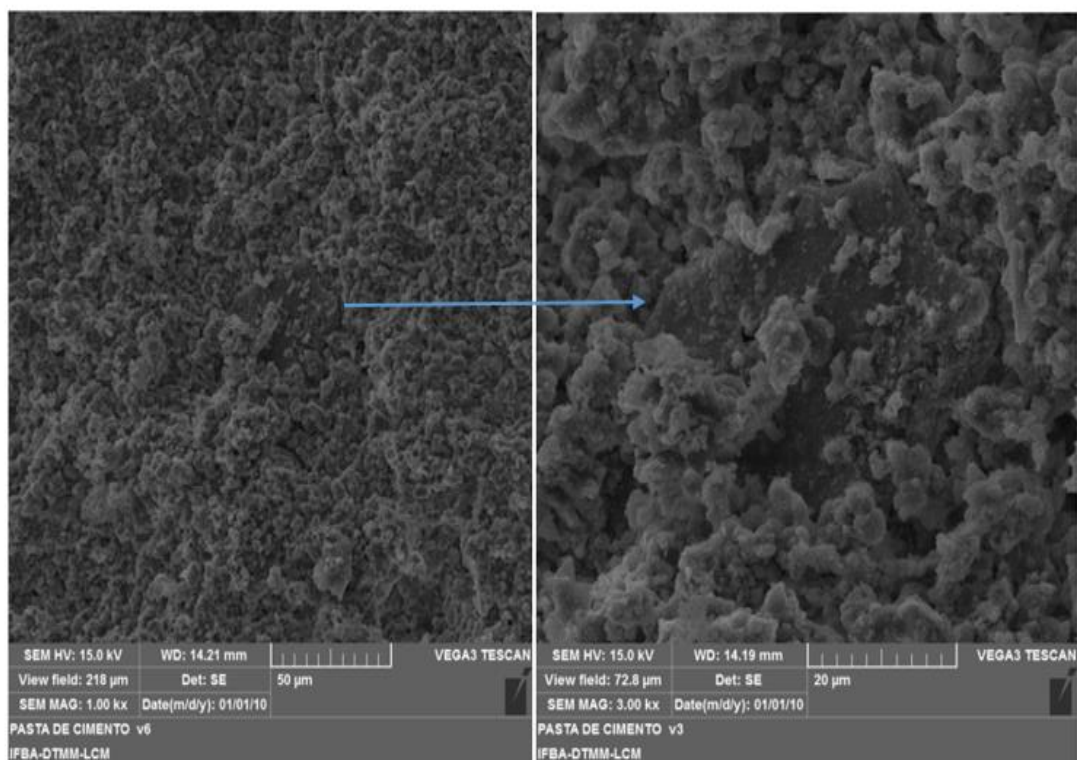
FONTE: A autora.

4.6.2 Avaliação da atividade fotocatalítica das argamassas

4.6.2.1 Análise Microestrutural (MEV)

A microestrutura das pastas compostas por cimento *Portland* branco, cal hidratada, água e 15% de MNR, em relação à massa de cimento, foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de verificar a distribuição das partículas de dióxido de titânio na superfície da matriz cimentícia. Como é possível observar na Figura 62b, as partículas de dióxido de titânio presentes no MNR e incorporadas à pasta têm dimensões consideravelmente maiores que as dos produtos de hidratação do cimento.

Figura 62 - Micrografias de pasta composta por cimento *Portland* branco, cal hidratada, água e 15% de adição de MNR, com relação à massa de cimento branco.



(A)

(B)

FONTE: A autora.

A homogênea disposição dessas partículas na superfície das argamassas é de fundamental importância para a ocorrência da reação de fotocatalise visto que, quando fotoativadas, elas promovem a formação dos radicais hidroxila com alto poder oxidativo, provenientes de moléculas de água adsorvidas na superfície, capazes de degradar compostos orgânicos e inorgânicos (KRISHNAN *et al.*, 2013, HERRMANN, 2010; MARTINEZ *et al.*, 2011; ÂNGELO *et al.*, 2013).

4.6.2.2 Avaliação da degradação de compostos orgânicos aderidos à superfície das argamassas (resazurina e azul de metileno).

a) Amostras submetidas à radiação UV-A artificial

Com a finalidade de verificar a eficiência do aparato de fotocatalise desenvolvido e da capacidade fotocatalítica das argamassas manchadas com resazurina e azul de metileno, foram avaliadas argamassas com adições de 2,17%, 4,34 e 6,51% de TiO₂ puro P25 da Degussa, que também serviram de comparação às argamassas contendo 5%, 10% e 15% de MNR (equivalente a 2,17%, 4,34 e 6,51% de TiO₂), em relação a massa de cimento.

Inicialmente, foram moldados corpos de provas de argamassas contendo TiO₂ P25 e estas amostras foram manchadas com a tinta indicadora de resazurina, conforme procedimento utilizado por Mills *et al.* (2017), sendo posteriormente expostas à radiação UV-A artificial por 15 minutos.

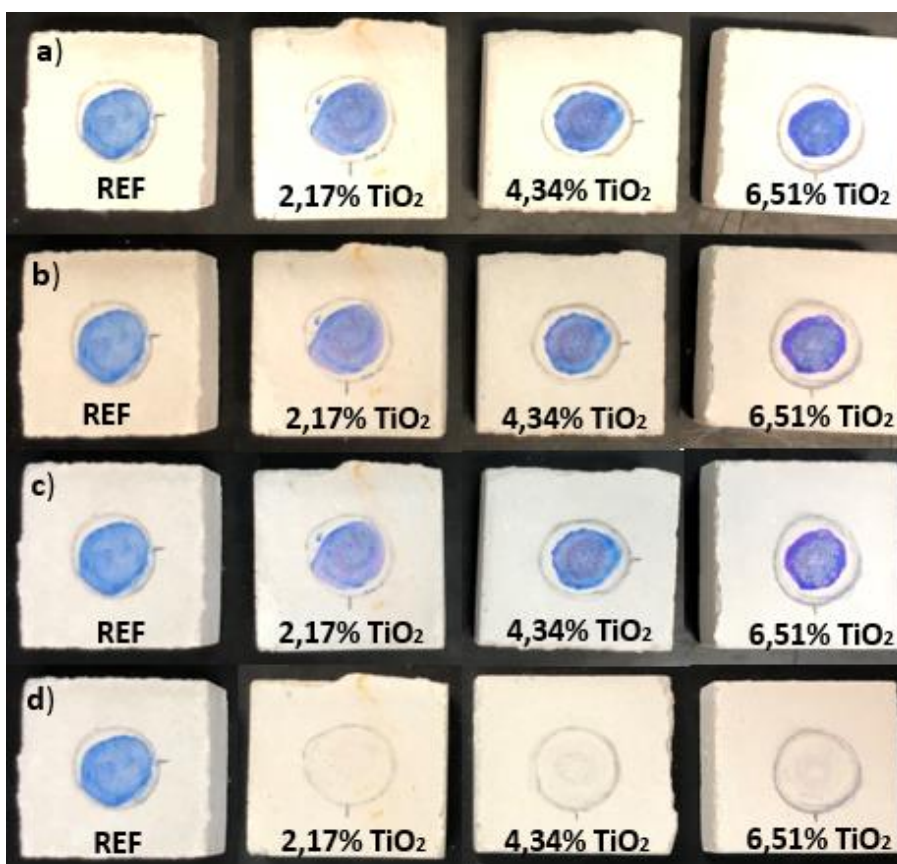
O teste de avaliação da capacidade fotocatalítica com base na avaliação de degradação da tinta indicadora de resazurina é um teste rápido, semi-quantitativo e barato, que usa um colorímetro digital simples e uma tinta indicadora, adequada para uso no laboratório, ou no campo. Esse teste permite verificar a capacidade fotocatalítica autolimpante de materiais comerciais tais como vidro e azulejos, sendo mais eficiente e mais rápido do que muitos outros testes ISO utilizados (MILLS *et al.*, 2013).

A Figura 63 apresenta a evolução da degradação da tinta indicadora de resazurina sobre a superfície das argamassas contendo 2,17%, 4,34% e 6,51% TiO₂ P25, durante 1, 5, 10 e 15 minutos, sob influência da radiação UV-A artificial.

Verifica-se, por meio da Figura 63, que as argamassas contendo TiO_2 P25 degradaram rapidamente a tinta indicadora de resazurina, quando comparadas à argamassa de referência, com uma degradação acentuada da tinta indicadora, após 15 minutos de exposição à radiação UV-A artificial, comprovando, assim, o fenômeno de fotocatalise promovido pelo semicondutor TiO_2 . Nota-se que não houve nenhuma mudança de cor na argamassa de referência, pois, não há presença do revestimento fotocatalisador presente (MILLS *et al.*, 2013).

A quantificação da degradação da tinta indicadora de resazurina foi realizada com o auxílio do Colorímetro Colorium2 (Figura 35) e do software Lab7. Conforme Figura 63, observa-se que a argamassa de referência não apresentou uma degradação significativa da tinta indicadora de resazurina.

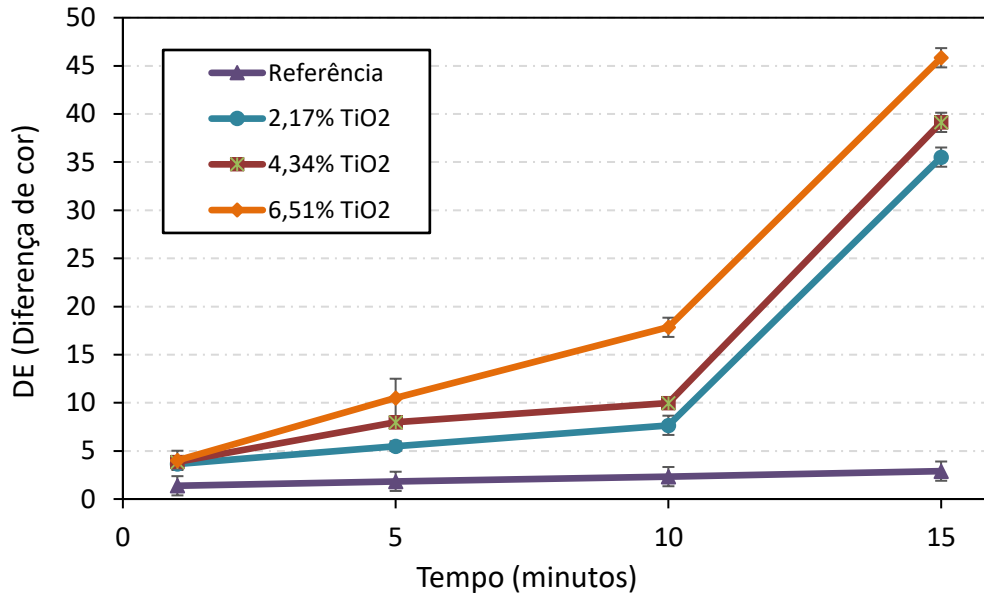
Figura 63 - Degradação da tinta indicadora de resazurina em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de TiO_2 P25 da Degussa, submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 minutos.



FONTE: A autora.

Observa-se na Figura 64 que, à medida em que se aumenta o teor de TiO_2 P25 da Degussa, a degradação se torna mais efetiva, independentemente do tempo de exposição. Esse fato se explica pela maior quantidade do semicondutor TiO_2 , que é capaz de gerar os radicais hidroxila, questão fundamental para a avaliação da eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (MILLS *et al.*, 2013). Observa-se, também, que entre os 10 e 15 minutos há uma intensificação no processo de degradação, que ocorre devido ao aumento do calor gerado pela radiação UV-A artificial, no decorrer do tempo dentro do aparato, o que acarreta em emissões de raios mais intensos.

Figura 64 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de TiO_2 P25 da Degussa, decorrente da degradação da tinta indicadora de resazurina e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 10 e 15 minutos, com base na Escala CIE.

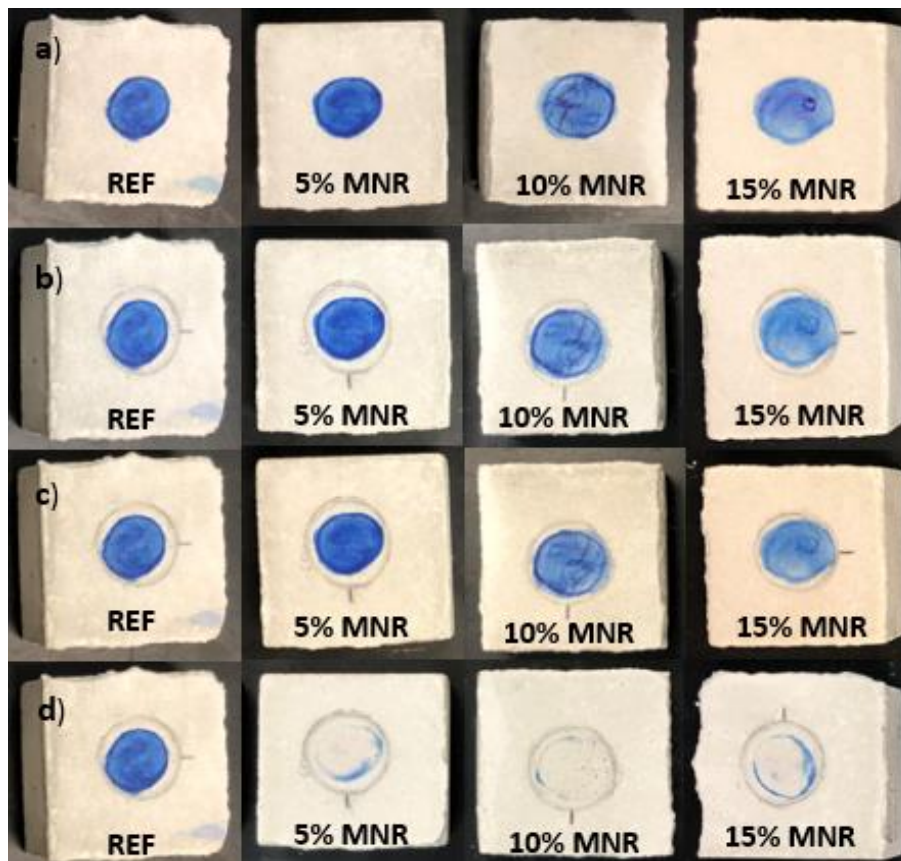


FONTE: A autora.

A seguir, foram moldados corpos de prova contendo 5, 10 e 15% de MNR, o que corresponde a concentrações de 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2 , respectivamente. A Figura 65 apresenta a evolução da degradação da tinta

indicadora de resazurina sobre a superfície das argamassas contendo MNR, em diversos teores, durante 1, 5, 10 e 15 minutos sob influência da radiação UV-A artificial. Pode-se perceber que, assim como ocorreu para as argamassas contendo TiO_2 puro, as argamassas contendo MNR degradaram rapidamente a tinta indicadora de resazurina, quando comparadas à argamassa de referência

Figura 65 - Degradação da tinta indicadora de resazurina em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de (a) 1, (b) 5, (c) 10 e (d) 15 min.

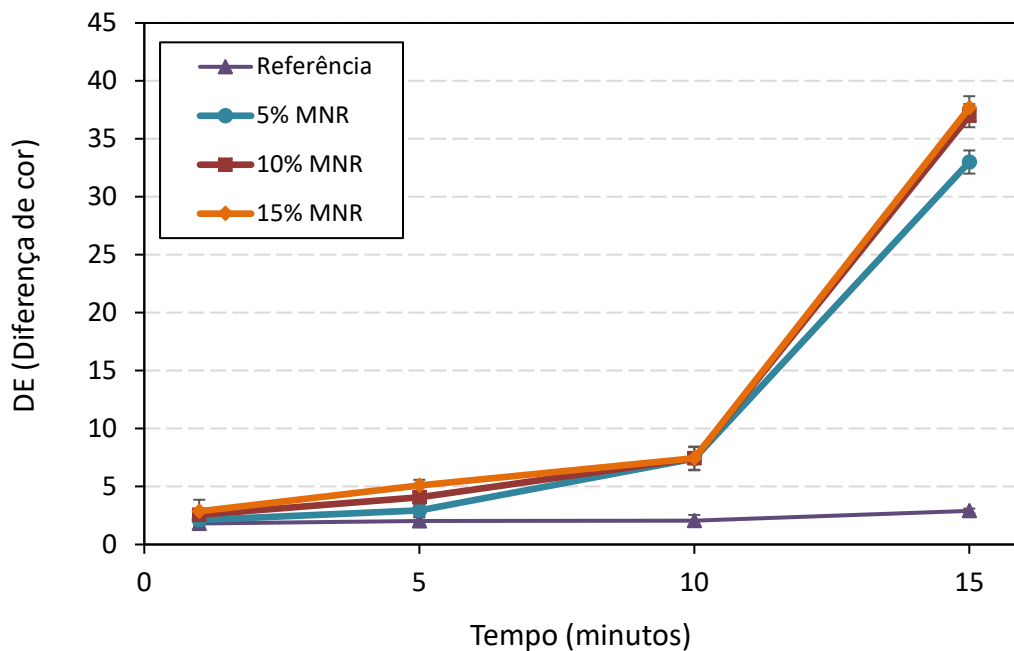


FONTE: A autora.

Na quantificação da degradação da resazurina, por meio de método colorimétrico, pode-se observar que a degradação da tinta na argamassa de referência não foi significativa. No entanto, as diferenças de cor (DE) observadas nas manchas de resazurina para as argamassas contendo 5%, 10% e 15% de MNR (2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2 , respectivamente), após 15 minutos de

exposição à radiação UV-A artificial, resultaram em uma degradação acentuada da tinta indicadora, comprovando, assim, o fenômeno de fotocatalise promovido pelo semicondutor TiO_2 presente no MNR. A argamassa contendo 15% de MNR (6,51% de TiO_2) apresentou desempenho semelhante ao verificado para as argamassas com 6,51% de TiO_2 puro P25 Degussa (Figura 66).

Figura 66 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), decorrente da degradação da tinta indicadora de resazurina e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 10 e 15 minutos, com base na Escala CIE.



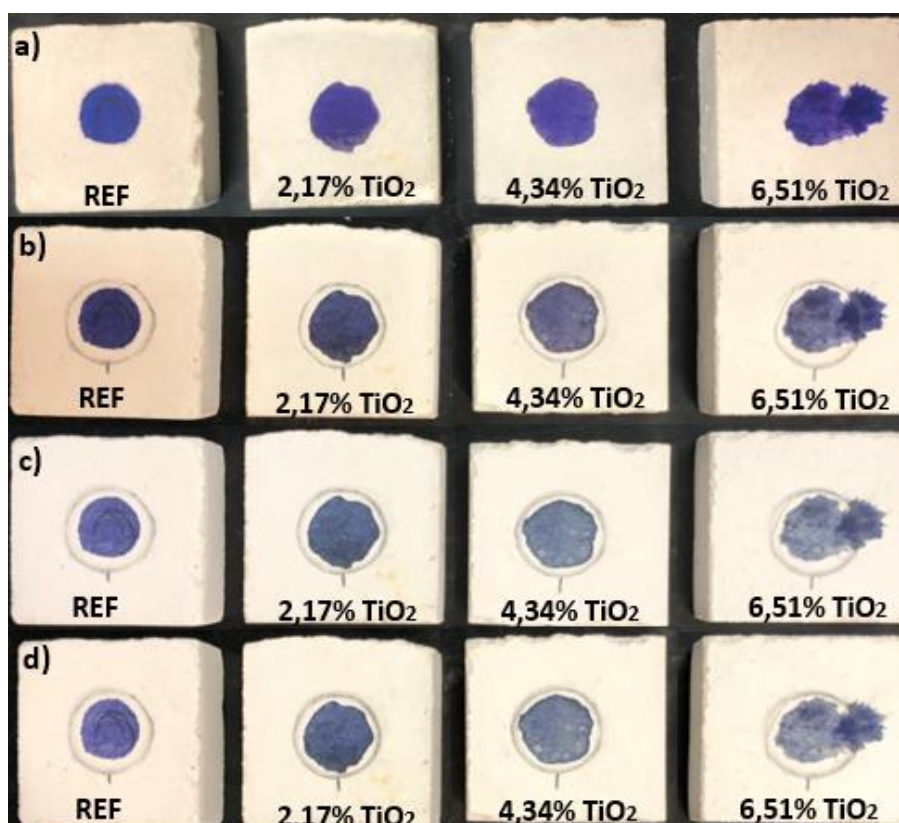
FONTE: A autora.

Afim de ratificar os resultados observados na avaliação de degradação da tinta indicadora de resazurina, optou-se pela aspersion da solução de Azul de Metileno sobre as amostras, conforme procedimento descrito na ASTM C 1378-04 (*Standard Test Method for Determination of Resistance to Staining*). Uma vez moldados, os corpos de provas contendo TiO_2 P25 da Degussa e MNR foram expostos à radiação UV-A artificial por 12 dias, período necessário para se verificar uma DE (diferença de cor) significativa.

A Figura 67 apresenta a evolução da degradação da solução de azul de metileno sobre a superfície das argamassas contendo diferentes teores de TiO_2 P25 Degussa, durante 12 dias sob influência da radiação UV-A artificial, dentro do aparato de fotocatalise.

Conforme pode ser observado através da Figura 67, houve uma maior degradação da solução de azul de metileno nas argamassas contendo TiO_2 , quando comparadas à argamassa de referência. Essa diferença de cor é mais perceptível no décimo segundo dia de exposição, o que comprova o fenômeno de fotocatalise promovido pelo semicondutor TiO_2 , através da geração dos radicais hidroxilas oxidantes.

Figura 67 - Degradação da solução indicadora de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de TiO_2 P25 Degussa, submetidas à radiação UV-A artificial durante os períodos de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias; e d) 12 dias.

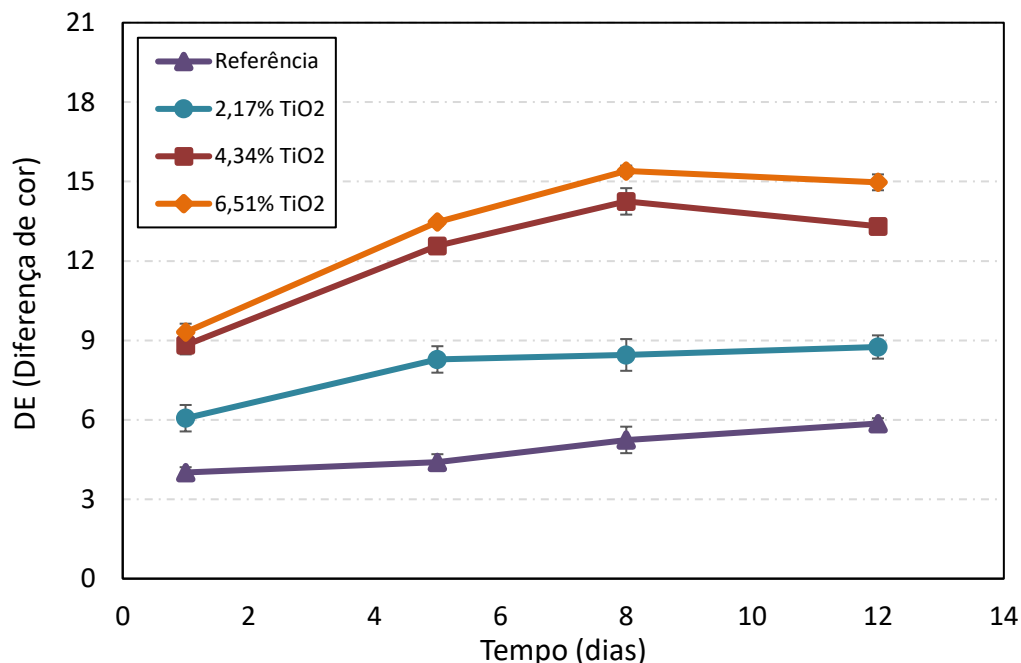


FONTE: A autora.

A quantificação da degradação da solução do azul de metileno nas amostras de argamassas foi feita com o auxílio do Colorímetro e do software Lab7. A colorimetria também foi utilizada em uma pesquisa realizada por Smits *et al.* (2013) que a consideraram eficiente para medir as variações de luminosidade.

Na Figura 68, é possível observar que teores crescentes de TiO_2 refletiram em diferenças de cor (DE) mais significativas, quando comparadas à argamassa de referência, ao longo de todo o ensaio. Estes resultados corroboram com os resultados encontrados por Ruot *et al.* (2009), que prepararam argamassas com cimento *Portland* comum (cinza) com adições de TiO_2 , cuja recuperação da cor original foi de 60-70% utilizando uma argamassa com 5% de TiO_2 .

Figura 68 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2 P25 da Degussa, decorrente da degradação da azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.

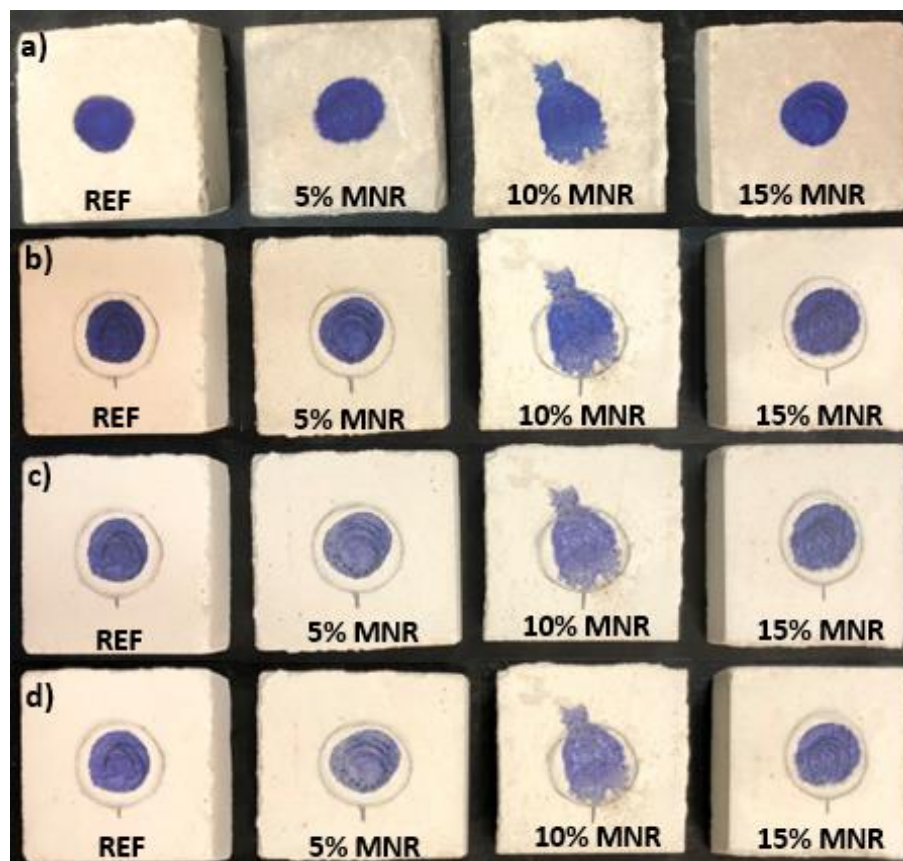


FONTE: A autora.

Já na Figura 69, são apresentados os ensaios de degradação do azul de metileno nas argamassas com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes

a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2). Assim como nos resultados anteriores, observa-se que a solução presente nas argamassas contendo MNR tiveram uma degradação maior do azul de metileno, quando comparadas à argamassa de referência. Essa diferença de cor é mais perceptível no décimo segundo dia de exposição, o que comprova o fenômeno de fotocatalise promovido ao longo do tempo.

Figura 69 - Degradação da solução de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), submetidas à radiação UV-A artificial durante o período de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias; e d) 12 dias.



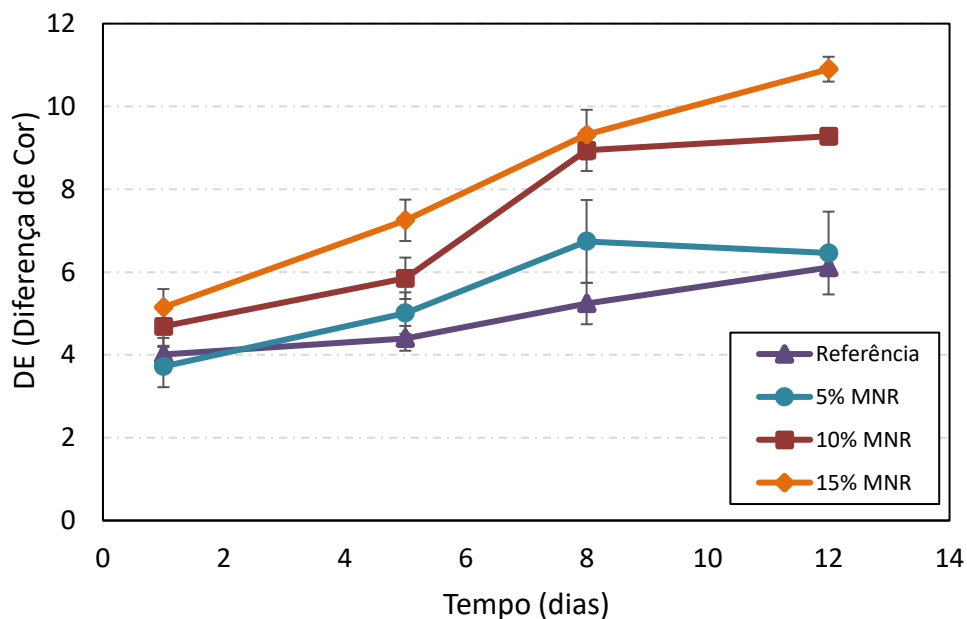
FONTE: A autora.

Os resultados de quantificação da degradação da solução do azul de metileno nas amostras de argamassas (Figura 70) confirmam que teores mais elevados de MNR (e, conseqüentemente de TiO_2) implicam em uma maior diferença de cor (DE), indicativa da degradação. Observa-se, também, que a

degradação da solução do azul de metileno é mais lenta que a da tinta indicadora de resazurina, no entanto, por ser normatizada, deve ser analisada com atenção.

A degradação do azul de metileno foi mais acentuada nas argamassas contendo o TiO₂ P25, quando comparado às argamassas contendo MNR. Este resultado é explicado pelo fato de que o TiO₂ P25 possui na sua composição uma maior quantidade da fase anatásio (70% anatásio, 30% rutilo), que segundo diversos autores (BEELDENS, 2006; HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009; MELO; TRICHÊS, 2012; CASAGRANDE *et al.*, 2012), é mais fotoativa do que a fase rutilo. Já o MNR possui na sua composição uma maior quantidade da fase rutilo (9,91% rutilo e 6,28% anatásio).

Figura 70 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂), decorrente da degradação da solução de azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.



FONTE: A autora.

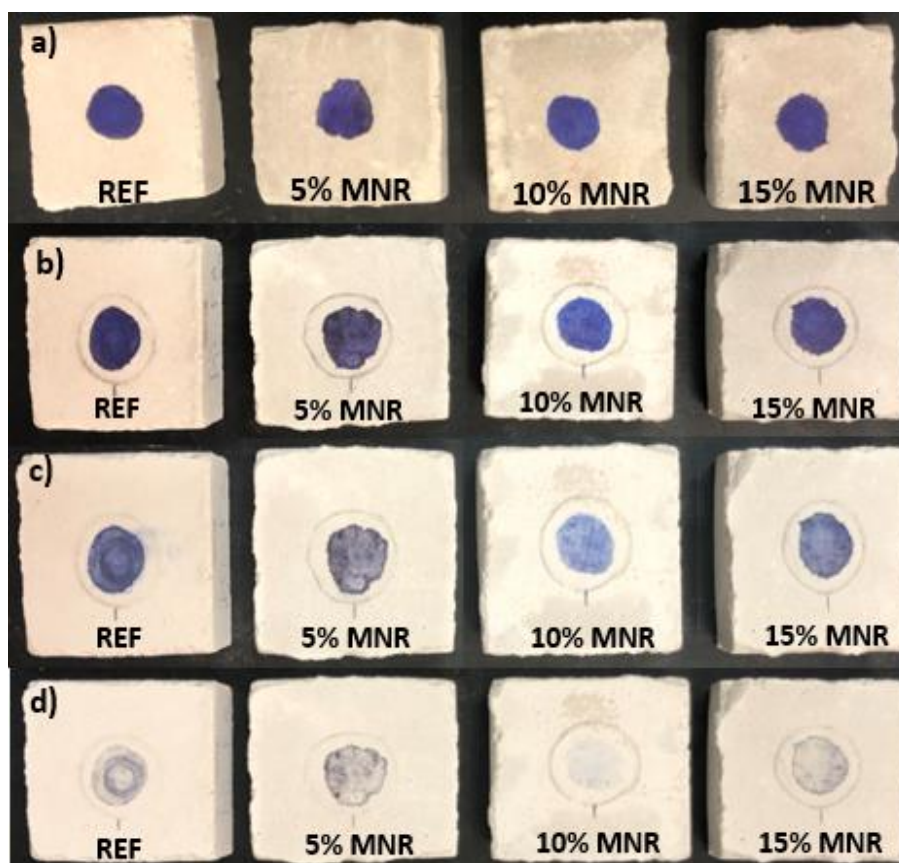
b) Amostras submetidas à radiação UV-A natural (solar)

Os corpos de prova de argamassas de revestimento contendo MNR e manchadas com solução de azul de metileno foram submetidas, também, à

radiação UV-A natural, isto é, foram expostas ao sol, sem utilizar o aparato de fotocatalise.

Observou-se uma maior degradação da solução de azul de metileno nas argamassas com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), quando comparadas à argamassa de referência, durante os 12 dias expostos à radiação UV-A solar (Figura 71).

Figura 71 - Degradação da solução de azul de metileno em argamassas de revestimento com adição de diversos teores de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2), submetidas à radiação UV-A natural (solar) durante o período de: a) 1 dia; b) 5 dias; c) 8 dias e d) 12 dias.



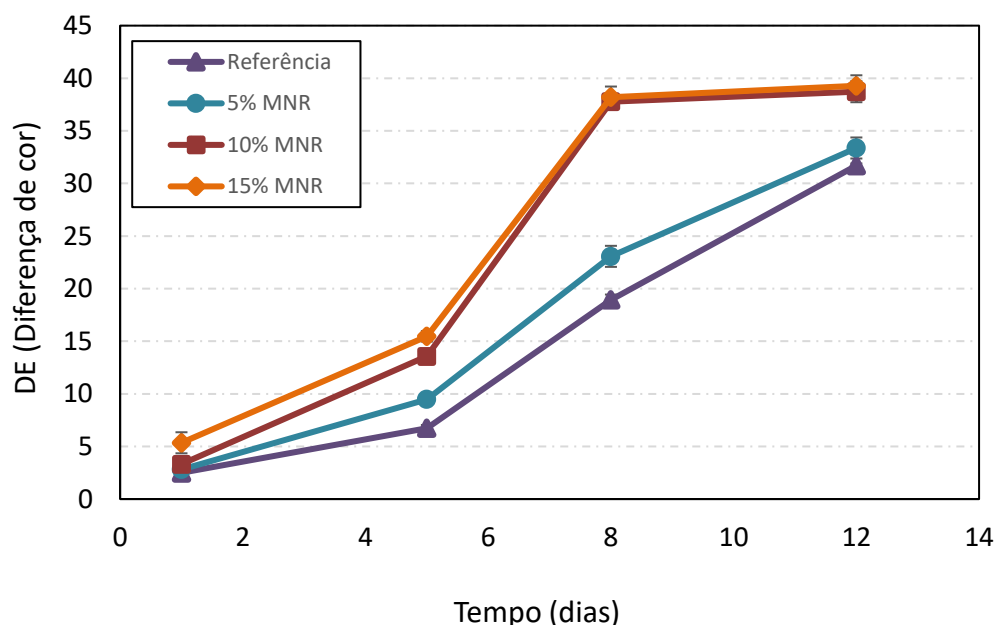
FONTE: A autora.

A quantificação da degradação do azul de metileno é apresentada na Figura 72, onde se confirma que as adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO_2) apresentaram uma DE

(diferença de cor) mais significativa quando comparadas à argamassa de referência, na qual a degradação foi provavelmente causada pelas intempéries.

É importante, também, salientar que a degradação pode ser observada mesmo nas argamassas de referência, pois os corantes orgânicos são suscetíveis à radiação UV-A natural, conforme também reportado por Folli *et al.* (2014).

Figura 72 - Diferença de cor (DE) das argamassas de referência e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂), decorrente da degradação da solução de azul de metileno e submetidas a radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.



FONTE: A autora.

Observa-se que, quando expostas à radiação UV-A natural (solar), a solução de azul de metileno presente nas argamassas com 15% de MNR apresentaram uma DE (Diferença de cor) maior, se comparada à solução aplicada nas argamassas expostas à radiação UV-A artificial. Isto ocorre, pois, a intensidade da radiação natural (solar), que varia de 1364,55 a 1367,86 W/m² (HUSKEN; HUNGER; BROUWERS, 2009), é superior à da radiação UV-A artificial, utilizada no aparato de fotocatalise, que é igual a 10 W/m². Assim, uma maior radiação UV-A promove a geração de radicais hidroxilas mais potentes

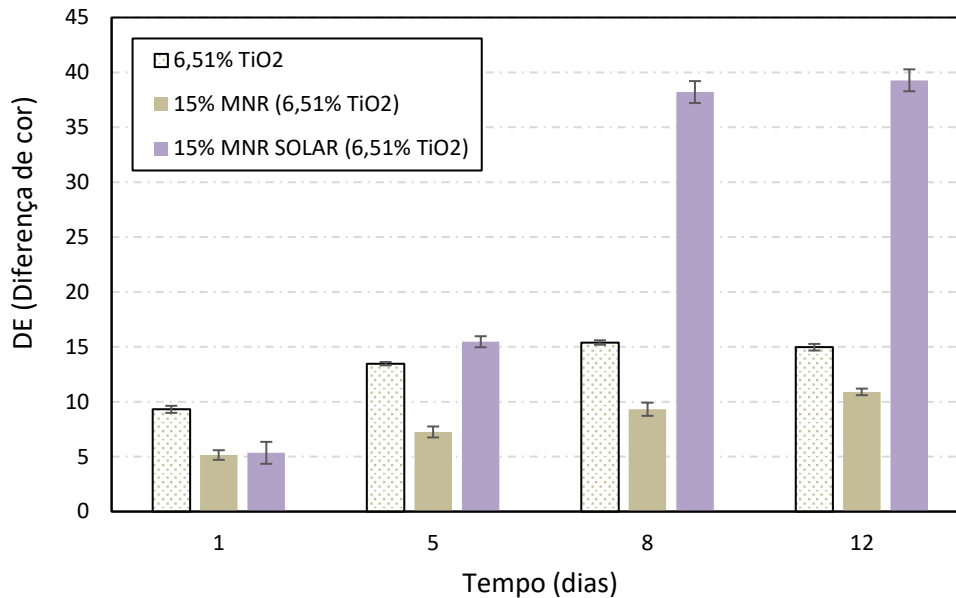
para a oxidação dos compostos orgânicos aderidos à superfície das argamassas de revestimento (MELO; TRICHÊS, 2012). Adicionalmente, Bianchi *et al.* (2014) ressaltaram que o desempenho de degradação do composto orgânico também está relacionado às condições de ensaio e as características da fonte de UV.

Em estudo realizado por Melo (2012), em peças pré-moldadas de concreto fotocatalítico, foi percebido que o aumento de radiação UV-A de 10 para 25 W/m², resultava em um aumento significativo na taxa de degradação do poluente. Essa tendência é explicada pelo fato de estar chegando próximo à ativação de todos os sítios de TiO₂ expostos na superfície das peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas, delimitando, desta forma, a máxima eficiência que esta peça poderia atingir em campo com essas condições ambientais.

Na Figura 73 são comparados os resultados quantitativos, obtidos por meio de ensaios colorimétricos, de degradação da solução de azul de metileno, em amostras de argamassas contendo 6,51% de TiO₂ P25, submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise e amostras contendo 15% de MNR (equivalente a 6,51% de TiO₂), submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise e em exposição natural (solar).

Embora os resultados de diferença de cor (DE) para as argamassas com adição do TiO₂ P25 e para as argamassas com adição de MNR, quando expostas à radiação UV-A artificial, estejam bem próximos (Figura 73), as amostras com adição do TiO₂ P25 apresentaram uma degradação maior do azul de metileno, devido, possivelmente, ao fato de a fase anatásio estar presente em maior quantidade no TiO₂ P25 (70% anatásio, 30% rutilo). A exposição à radiação UV-A natural proporciona a fotoativação do anatásio que possui capacidade de oxidação da matéria orgânica e alteração do ângulo de contato entre a água e a superfície, facilitando o arraste das sujidades quando esta é molhada tornando-a autolimpante (WERLE, 2015).

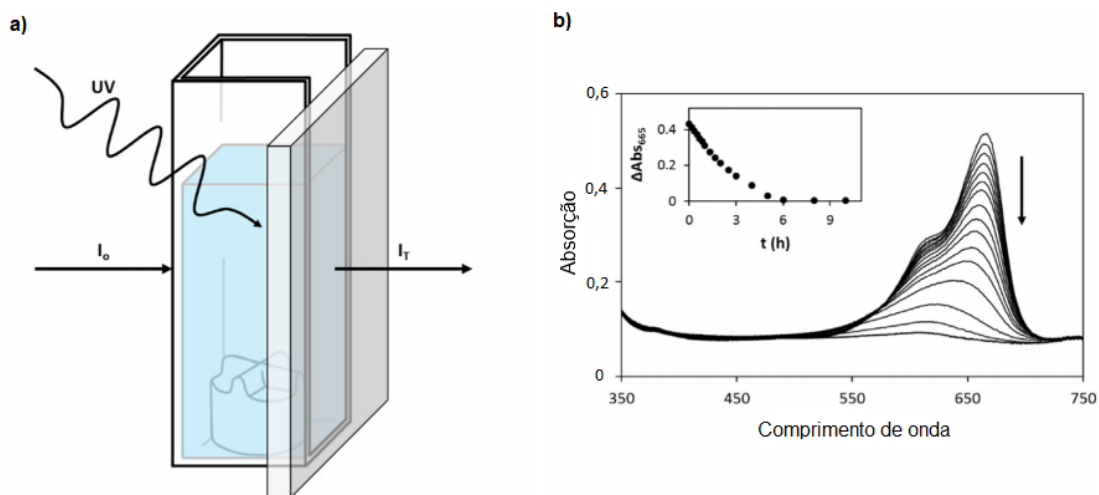
Figura 73 - Diferença de cor (DE) das argamassas contendo 6,51% de TiO_2 P25 e 15% de MNR (equivalente a 6,51% de TiO_2), submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise e em exposição natural (solar), decorrente da degradação da solução de azul de metileno durante o período de 1, 5, 8 e 12 dias, com base na Escala CIE.



FONTE: A autora.

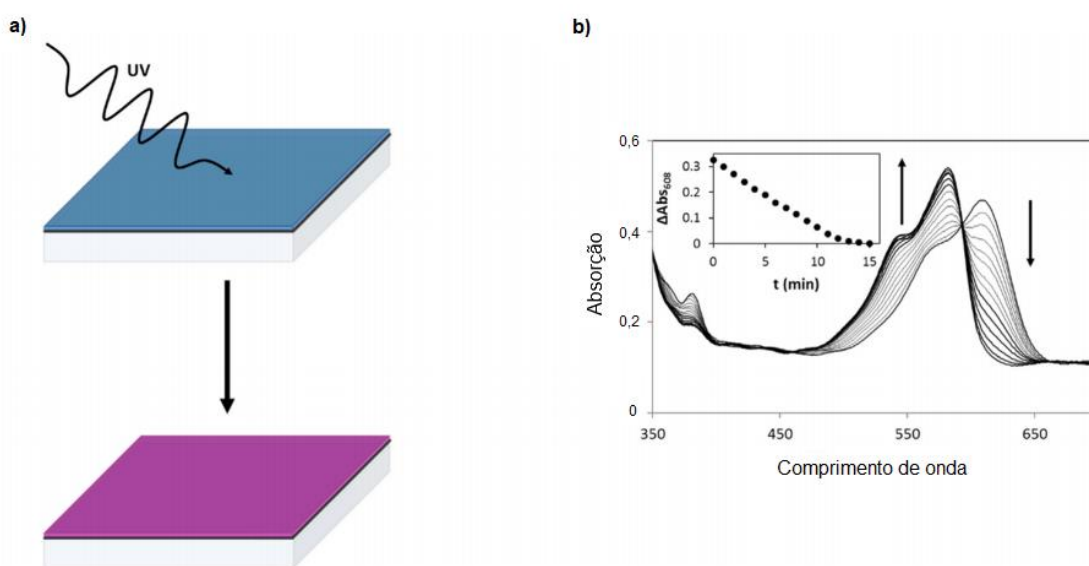
Mills, Wells e O'Rourke (2016) evidenciaram através de amostras de dois tipos diferentes de vidros autolimpantes, manchados com azul de metileno (MB) e com tinta indicadora de resazurina (Rz), que os resultados da degradação do filme orgânico de azul de metileno ocorreu com a oxidação fotocatalítica de forma lenta, em horas (Figura 74). Porém, a tinta indicadora de resazurina foi degradada de forma bem rápida, em minutos (Figura 75). Os resultados encontrados por estes autores corroboram com os resultados encontrados nesta pesquisa, em que foram necessários apenas 15 minutos para a degradação total da tinta indicadora de resazurina, e de 12 dias para degradação parcial do azul de metileno, ambos expostos à radiação UV-A artificial de 10 W/m^2 .

Figura 74 - Ilustração esquemática da reação do teste de oxidação do azul de metileno (MB) (ISO 10678:2010 modificada). a) O azul de metileno foi afixado a uma das superfícies e irradiado através dos espectros UV monitorados em função do tempo de irradiação e, b) Diagrama do decaimento da absorção do azul de metileno em função do tempo de irradiação.



FONTE: Adaptado de MILLS, WELLS; O'ROURKE, 2016.

Figura 75 - Ilustração esquemática da reação da tinta indicadora de resazurina (Rz). a) A resazurina foi afixada a uma das superfícies e irradiada através dos espectros UV monitorados em função do tempo de irradiação e, b) Diagrama do decaimento da absorção do azul de metileno em função do tempo de irradiação.



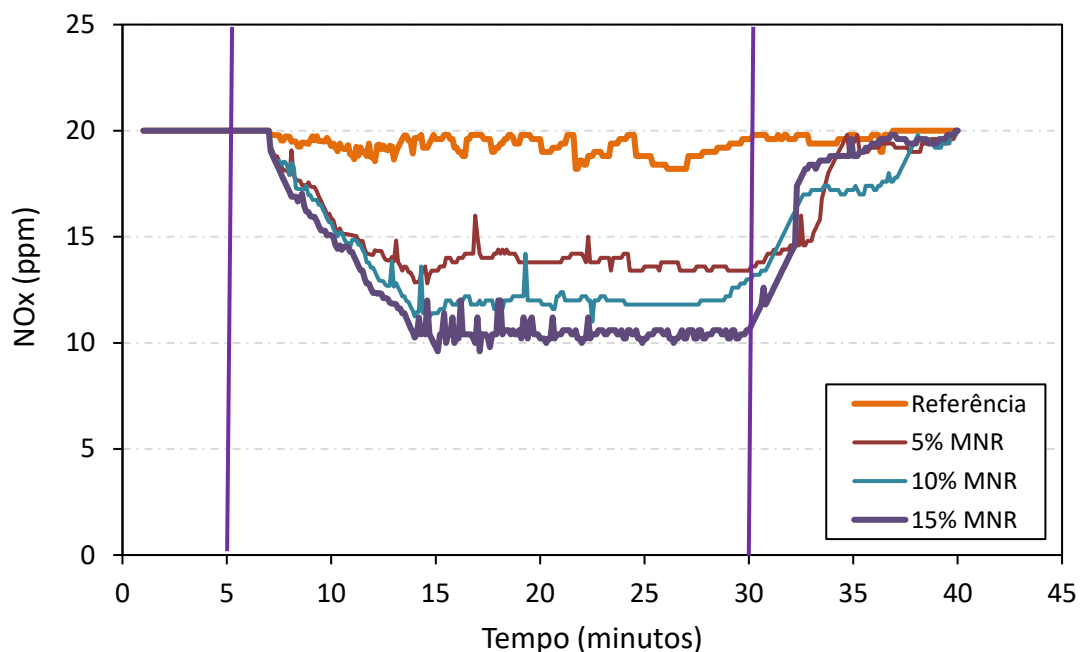
FONTE: Adaptado de MILLS, WELLS; O'ROURKE, 2016.

4.6.2.3 Avaliação da degradação dos gases NO_x.

Inicialmente avaliou-se a capacidade de as argamassas de referência, sem adição de MNR, degradar os gases NO_x. Observa-se na Figura 76 que praticamente não houve alteração na concentração dos NO_x, ao longo das três fases, permanecendo em torno de 20 ppm. Esse comportamento mostra que a argamassa de referência, sem MNR, por não possuir o semiconductor TiO₂, não produz os radicais hidroxila suficientes para conseguir degradar os NO_x.

A Figura 76 apresenta, ainda, os resultados do ensaio de degradação dos NO_x para as argamassas com adições de 5%, 10% e 15% de MNR, equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂, respectivamente. Para estas argamassas ficam evidenciadas as características bem distintas dos três estágios que compõem o procedimento, descrito anteriormente, no item 3.2.5.2c.

Figura 76 - Degradação dos gases NO_x na superfície das argamassas de referência, e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂), quando submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise.



FONTE: A autora.

Nos 5 minutos iniciais, período em que não há incidência de radiação UV-A, a concentração de gases NOx é mantida em torno de 20 ppm, caracterizando o primeiro estágio.

No 2º estágio, com duração de 25 minutos, as lâmpadas UV-A do aparato de fotocatalise são ligadas, emitindo a radiação de 10 W/m^2 , sendo necessários cerca de dois minutos para a ativação dos sítios de TiO_2 . Em seguida, começam as reações químicas de fotocatalise heterogênea e a degradação do gás poluente (NOx). Observa-se que após cerca de 10 minutos de exposição à radiação UV-A (aos 15 minutos de ensaio), obtém-se a completa ativação de todos os sítios de TiO_2 , sendo este o pico de máxima degradação dos NOx, que permanece constante a partir deste momento.

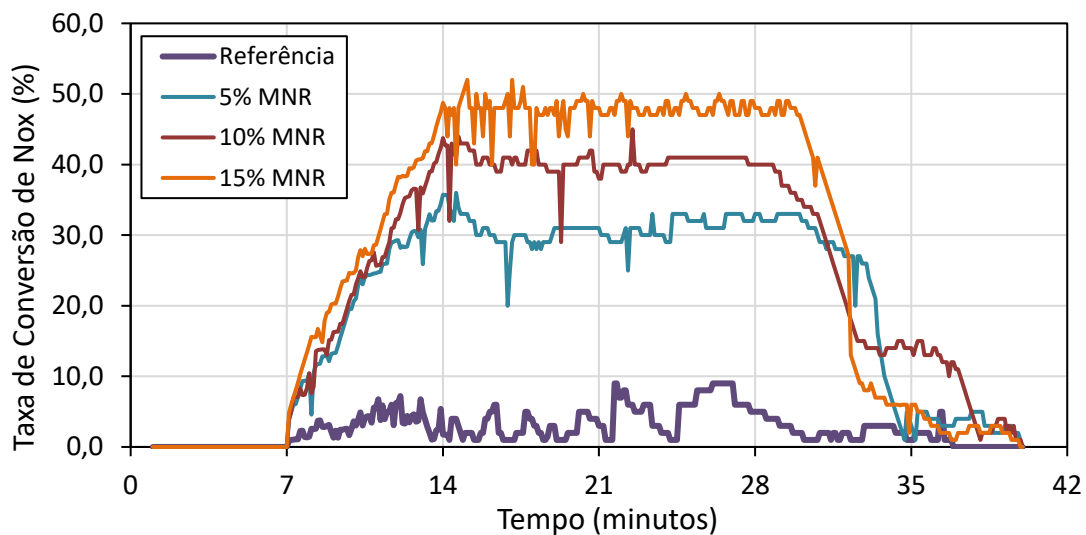
Após 25 minutos de exposição às lâmpadas UV-A (30 minutos de ensaio), estas são desligadas e as reações de fotocatalise são reduzidas gradualmente, com a concentração inicial do poluente NOx retornando a seu valor inicial, igual a 20 ppm, em um processo que dura cerca de 10 minutos e caracteriza o terceiro estágio.

Conforme pode ser observado pela Figura 77, há um aumento no nível de degradação dos gases NOx à medida que se aumenta a concentração de MNR nas argamassas, sendo cerca de 30% para argamassas com 5% de MNR (2,17% de TiO_2); 40% para argamassas com 10% de MNR (4,34% de TiO_2) e 50% para argamassas com 15% de MNR (6,51% de TiO_2), com uma redução na concentração de 20 ppm para cerca de 10 ppm de NOx.

Esses resultados corroboram com os resultados encontrados no estudo realizado por Melo e Trichês (2012), que incorporaram 3, 6 e 10% de TiO_2 nanométrico, na forma rutilo, a peças de pavimentos fotocatalíticos, observando uma taxa de conversão do poluente NOx que variaram de 60% a 98%. Para as peças contendo 6% de TiO_2 , concentração semelhante a um teor de MNR igual a 15%, a taxa de degradação observada por estes autores foi de aproximadamente 80%. A taxa de conversão encontrada por esses autores foi maior em comparação aos resultados encontrados nesta pesquisa devido ao fato de que o TiO_2 P25 apresenta uma maior quantidade da fase anatásio (80% anatásio, 20% rutilo). Já o MNR possui na sua composição uma maior

quantidade da fase rutilo (9,91% rutilo e 6,28% anatásio). A fase anatásio é de particular interesse com relação à fotocatalise visto que as partículas dos semicondutores desta fase cristalina são ativadas com uma energia de “band-gap” menor (3,02 eV, 411 nm) que as do rutilo (3,23 eV, 384 nm), o que confere a fase anatásio um poder redutor maior do que o rutilo, favorecendo, assim, uma maior capacidade fotocatalítica (MELO; TRICHÊS, 2012). Além disso, as partículas do TiO₂ P25 são nanométricas, menores do que as partículas do MNR, o que confere ao TiO₂ P25 uma capacidade para participar das reações químicas (MELO; TRICHÊS, 2012). Assim, pode-se considerar que os resultados obtidos são extremamente positivos, pois, ao utilizar um resíduo industrial, além de reduzir o consumo de outras matérias-primas, degrada parcela significativa de gases NO_x.

Figura 77 - Taxa de conversão dos gases NO_x na superfície das argamassas de referência, e com adições de 5%, 10% e 15% de MNR (equivalentes a 2,17%, 4,34% e 6,51% de TiO₂), quando submetidas à radiação UV-A artificial no aparato de fotocatalise.



FONTE: A autora.

4.6.3 Avaliação da expansão devida ao ataque de sulfatos

Devido à quantidade de enxofre presente no resíduo, que é proveniente da etapa de sulfatação da produção do TiO₂, a maior fonte de preocupação

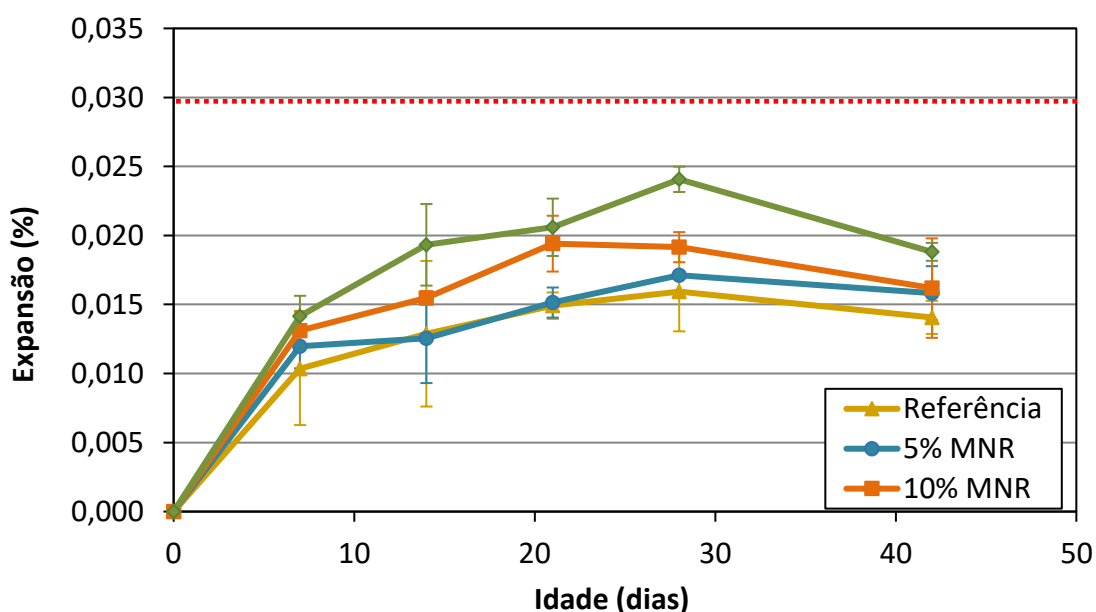
quanto à durabilidade de argamassas contendo MNR é expansão excessiva consequente do ataque por sulfatos, devido ao elevado teor encontrado no MNR (10%).

A Figura 78 apresenta a evolução da expansão média das barras de argamassas curadas em solução de sulfato de sódio, de acordo com procedimento preconizado na NBR 13583 (ABNT, 2014).

Nota-se que a medida que se aumentou o teor de MNR, há um consequente aumento na expansão das barras de argamassa, atingindo aproximadamente 0,025% para as argamassas com 15% de MNR. Os valores encontrados são semelhantes entre si, não apresentando evidências de diferença significativa, como observado na análise ANOVA (Tabela 23).

A NBR 13583 (ABNT, 2014) não determina valor máximo de expansão, entretanto, Marciano (1993) *apud* Hoppe Filho *et al.* (2015) propôs que uma expansão superior a 0,030% seria considerada prejudicial à matriz cimentícia. Assim, os resultados encontrados para argamassas contendo MNR são inferiores a este limite, fator positivo quanto à utilização destas argamassas.

Figura 78 - Expansão média dos corpos de prova de argamassas contendo diversos teores de MNR, curadas em solução de sulfato de sódio, em função do tempo.



FONTE: A autora.

Tabela 23 - Confiança estatística para o ensaio ataque por sulfatos, em amostras curadas em solução de sulfato de sódio, de acordo com análise de variância (ANOVA).

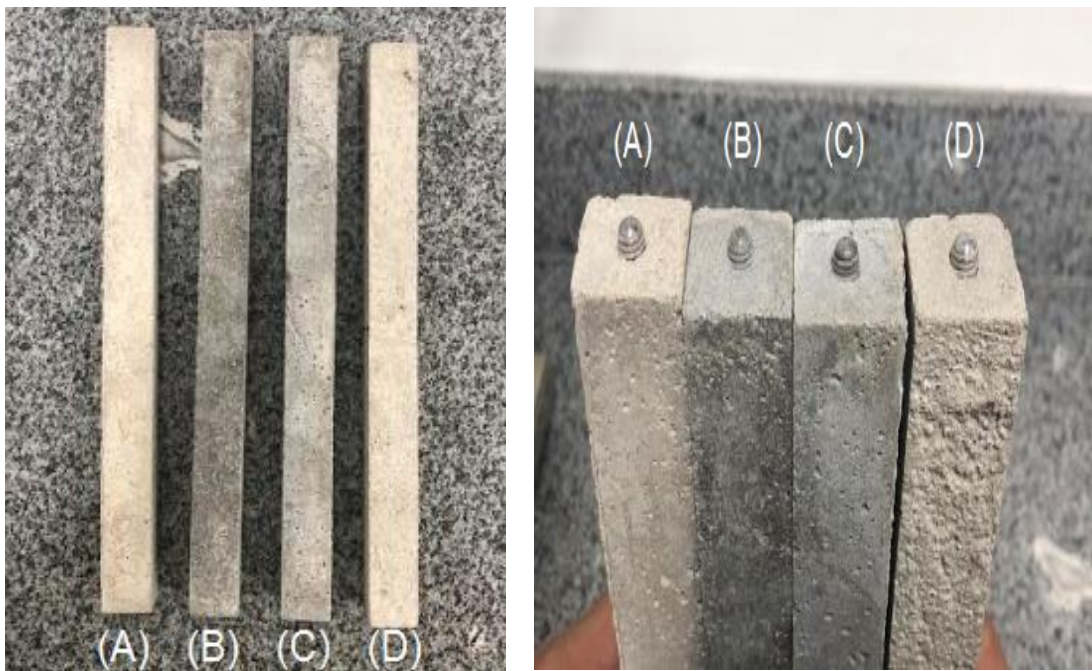
Cura	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
Sulfatos	0,00	3	0,00	2,64	0,0791	3,12735	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se $P < 5\%$ e $F_c < F$ o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Além disso, ao final do ensaio, as barras não apresentaram, visualmente, deformações, fissuras ou destacamentos significativos, como pode ser visto na Figura 79.

Figura 79 - Corpos de prova após ensaio de degradação acelerada em solução de sulfato de sódio; (A) Referência; (B) 5% MNR; (C) 10% MNR; (D) 15% MNR.

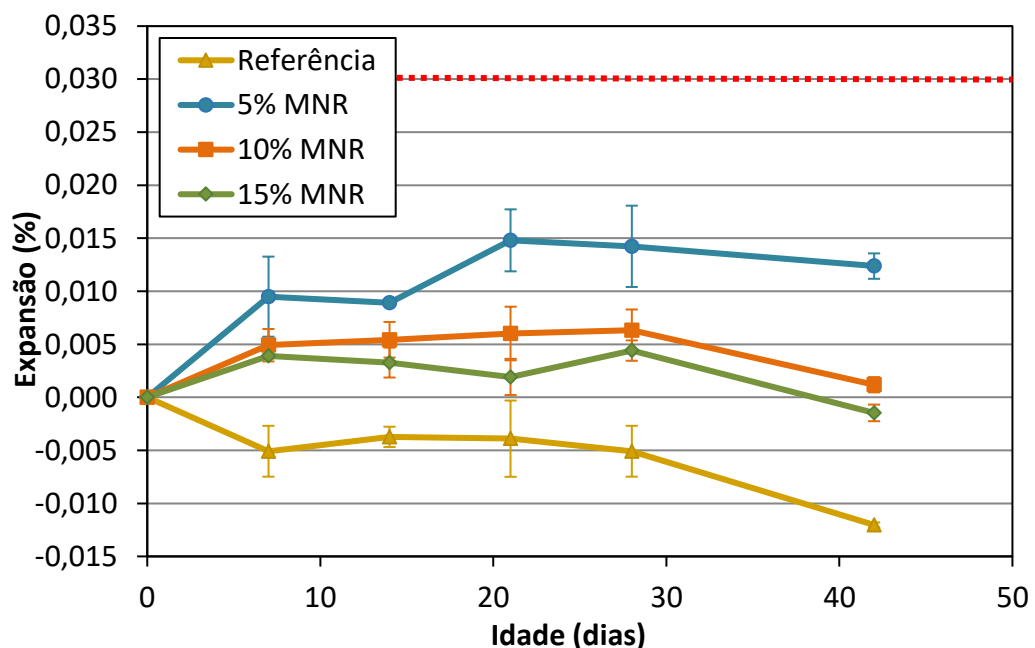


FONTE: A autora.

De forma complementar, a Figura 80 apresenta a evolução da expansão média das barras de argamassa curadas em água saturada com cal. Verifica-se que, diferentemente das amostras curadas em solução de sulfato de sódio, a

expansão máxima média se deu naquelas contendo 5% de MNR, sendo seguido pelas amostras contendo 10% e 15% de MNR. Nota-se que esses resultados apresentaram evidências significativas, conforme observado na análise ANOVA (Tabela 24). Este comportamento provavelmente ocorreu devido ao aumento da porosidade da matriz cimentícia, ocorrida pelo fato da adição do minério não reagido prejudicar a reologia da mistura. De acordo com Melo (2010) os vazios presentes na matriz minimizam os danos causados pela formação da etringita tardia, uma vez que os mesmos atuam como dissipadores de tensões, oferecendo locais para a formação dos produtos expansivos. Observa-se na Figura 81 que as argamassas contendo 10% e 15% de MNR, apresentam mais vazios que aquelas contendo 5% de MNR, o que justifica seus menores valores de expansão.

Figura 80 - Expansão média dos corpos de prova de argamassas curados em água saturada com cal, em função do tempo.



FONTE: A autora.

Tabela 24 - Confiança estatística para o ensaio ataque por sulfatos, em amostras curadas em solução de sulfato de sódio, de acordo com análise de variância (ANOVA).

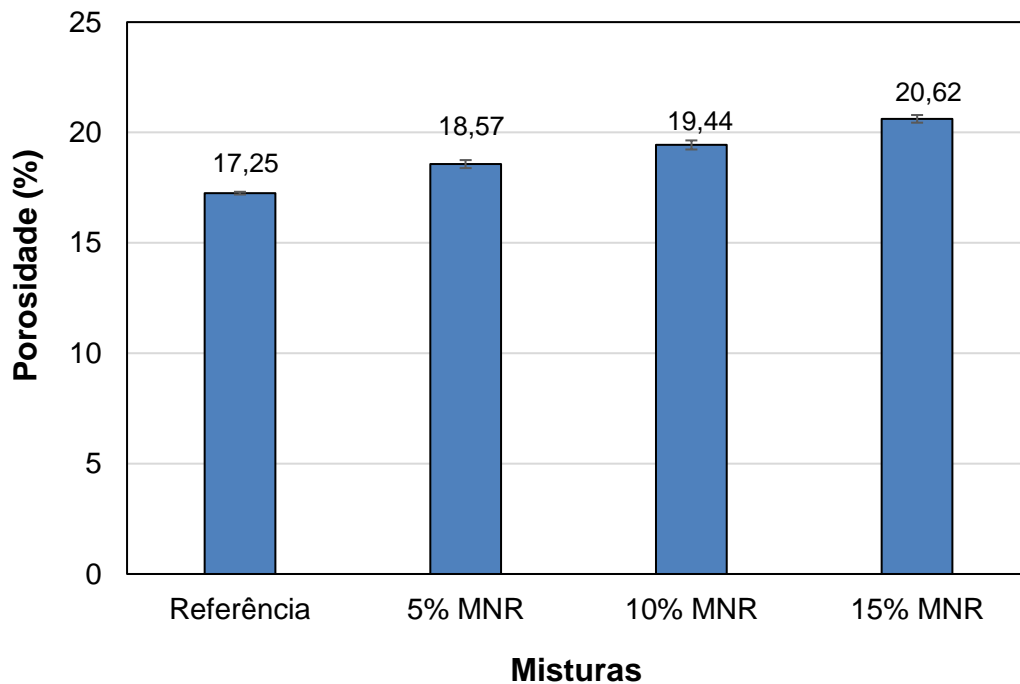
Cura	SQ	GL	MQ	F	Valor p	Fc	Efeito Significativo
Cal	0,00	3	0,00	10,37	0,0002	3,12735	Sim

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F_c – F crítico; Se P < 5% e F_c < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Nota-se que a argamassa de referência (sem MNR) apresentou retração das barras, muito em função de não apresentar sulfatos em sua composição e pelo fato dos produtos de hidratação apresentarem menor volume que seus reagentes, fenômeno conhecido como retração química (CACERES; JOHN; CINCOTTO, 2017). Vale ressaltar, também, que o valor limite de 0,030% não foi ultrapassado.

Figura 81 - Porosidade aparente dos corpos de prova de argamassas curados em água saturada com cal.

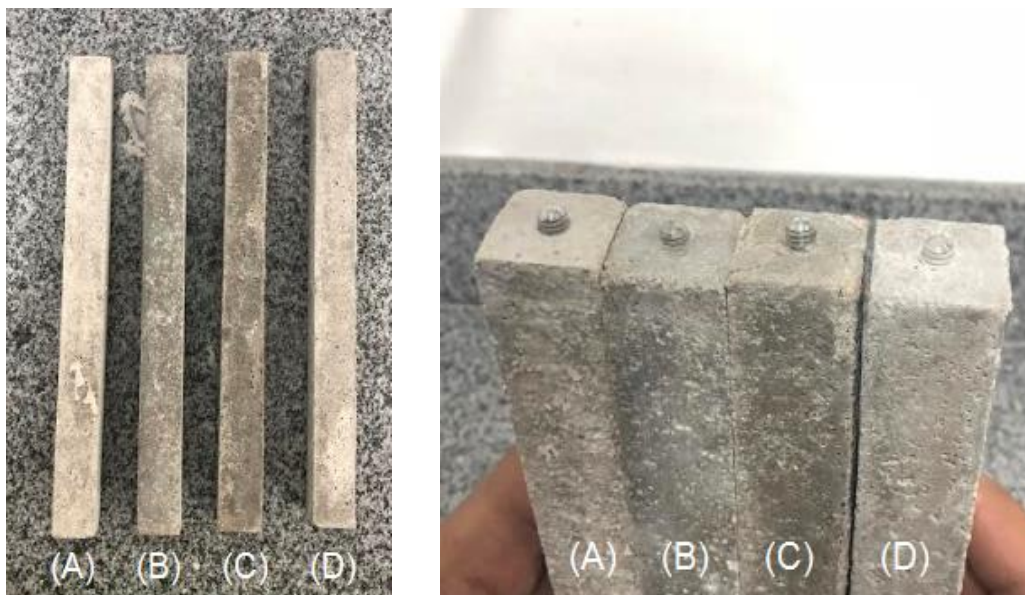


FONTE: A autora.

Assim como nas barras de argamassas submetidas à solução de sulfato de sódio, as barras submetidas a água saturada com cal ao final do ensaio não apresentaram, visualmente, deformações, fissuras ou destacamentos, como pode ser visto na Figura 82.

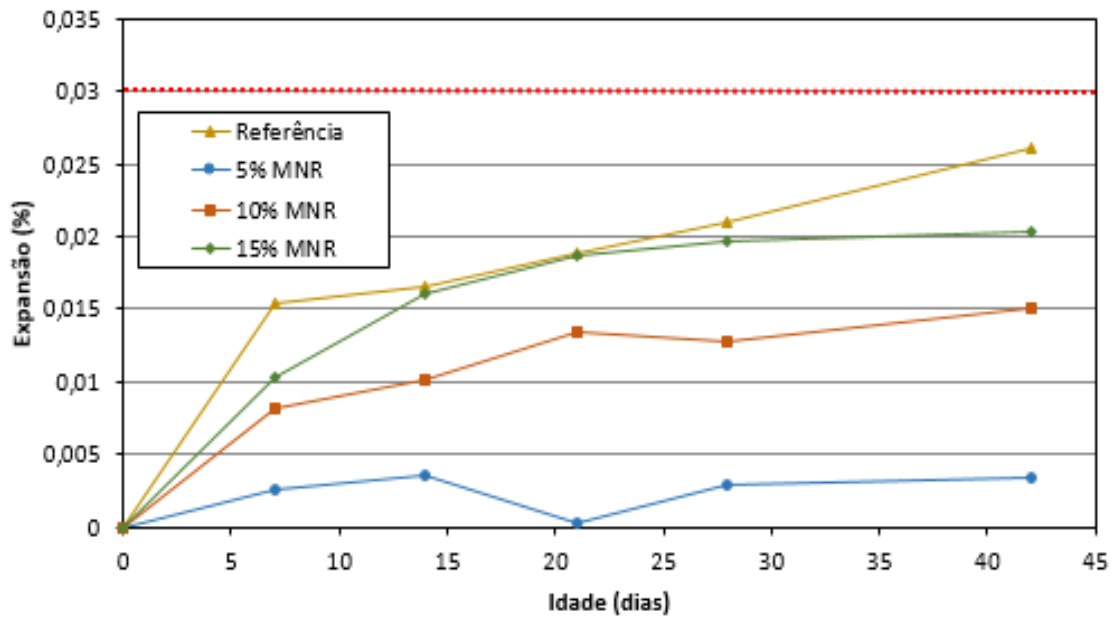
A expansão resultante (A_e) é expressa pelo aumento ou diminuição da expansão da argamassa, devido ao ataque da solução de sulfato de sódio em relação à expansão da argamassa curada em água saturada com cal. Os resultados podem ser observados na Figura 82. Observa-se que a argamassa de referência apresentou o maior valor de expansão resultante, muito em função de sua retração no ensaio com água saturada com cal. As argamassas contendo 15% de MNR apresentaram expansão resultante de 0,02%, valor inferior ao limite proposto por Marciano (1993) *apud* Hoppe Filho *et al.* (2015), igual a 0,03%.

Figura 82 - Corpos de prova após ensaio de expansão em água saturada com cal; (A) Referência; (B) 5% MNR; (C) 10% MNR; (D) 15% MNR.



FONTE: A autora.

Figura 83 - Expansão média resultante dos corpos de prova de argamassas contendo diversos teores de MNR, ao longo do tempo.



FONTE: A autora.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através das análises realizadas para caracterização das argamassas de revestimento é possível verificar que o minério não reagido (MNR) poderá ser incorporado em argamassas de revestimento, apresentando resultados satisfatórios dentro dos requisitos normativos impostos para essas argamassas.

Não houve influência significativa da adição do MNR nas propriedades das argamassas de revestimento nos estados endurecido e aplicado, com exceção da resistência mecânica e absorção capilar, em que a adição de 15% de MNR às argamassas se mostrou como valor “ótimo” de incorporação, aumentando a resistência mecânica e reduzindo a absorvidade. Esses resultados são consequência do efeito *filler*, devido ao maior empacotamento de partículas, com melhor preenchimento dos vazios existentes.

Com relação aos resultados obtidos nas avaliações reológicas, foi verificado que as argamassas estudadas não sofreram reduções significativas na plasticidade (*Squeeze-Flow*), através das adições de MNR. Com os resultados observados na Reometria Rotacional, conclui-se que a partir dos 40 minutos de ensaio, a pasta de referência e com 5% de adição de MNR apresentaram torques bem próximos.

No tempo de pega foi evidenciado um pequeno retardo no início e fim de pega, a partir das adições de MNR, fato que se explica, principalmente, pelo maior teor de partículas sólidas na mistura, o que limita o espaço para a formação dos produtos de hidratação, e diminui as taxas de reação, e à presença da bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) na composição do resíduo.

Para os ensaios fotocatalíticos é necessário que não se utilize nenhum tipo de pintura na superfície, o que diminuiria/impossibilitaria a geração dos radicais hidroxilas.

As argamassas fotocatalíticas estudadas poderão ser utilizadas como argamassas de revestimento decorativa, desde que atendidas às exigências normativas vigentes para esse tipo de argamassa.

As argamassas fotocatalíticas estudadas nesta pesquisa poderão ser utilizadas em uma camada fina na superfície, visto que as reações fotocatalíticas só ocorrem na superfície.

A partir dos dados dos resultados, obtidos por meio dos diversos ensaios realizados, concluímos que o MNR poderá ser adicionado às argamassas de revestimento no teor de até 15% conforme a Tabela 25.

Tabela 25 - Resumo dos resultados verificados para as argamassas contendo MNR.

Análises	Norma/Método	Exigência Normativa	Resultado Obtido com 15% de MNR
Flow-Table	NBR 13276:2005	260 ± 10 mm	232 mm
Squeeze-Flow	NBR 15839:2010	--- ¹	5 mm
Densidade de massa e teor de ar incorporado	NBR 13278:2005	--- ²	1,80 g/cm ³ e 14,28%
Índice de retenção de água	NBR 13277:2005	Mínimo de 75%	87,70%
Método de Vicat	NBR NM 65:2017	Início ≥ 60 min / Fim ≤ 600 min	98 min e 240 min
Resistências à tração na flexão	NBR 13279:2005	--- ³	7 MPa
Resistências à compressão axial	NBR 13279:2005	--- ³	13 MPa
Porosidade e densidade aparentes	Princípio de Arquimedes	--- ⁴	27,01% e 1,78 g/cm ³
Absorção de água por capilaridade	NBR 9779:2012	--- ⁵	0,05 Kg/m ² .min
Módulo de elasticidade dinâmico	NBR 15630:2008	--- ⁶	≈ 8 GPa
Resistência de aderência à tração	NBR 13258:2005	mínimo de 0,30 MPa	0,36 MPa
Degradação dos NOx	Fotocatálise	---	Degradação de 50% dos NOx
Ataque por Sulfatos	NBR 13583:2014	0,03%	0,02%

¹ A Norma para *squeeze-flow* não define deslocamento mínimo, entretanto, segundo Cardoso (2009), os deslocamentos enquadrados na faixa de 2,5 mm e 6 mm, são classificados como argamassas com deslocamento intermediário, de modo que quanto maior o deslocamento, mais facilmente é a aplicação das argamassas. O resultado apresentado se encontra dentro dos valores obtidos para argamassas de revestimento (CARDOSO, 2009).

² Não se tem requisito normativo, porém a literatura classifica argamassas com densidade de massa entre 1,40 e 2,30 g/cm³ como argamassa normal, utilizada para aplicações convencionais (CARASEK, 2010). Quanto ao teor de ar incorporado, o valor obtido se aproxima de valores encontrados na literatura (ANDRADE NETO e SILVA, 2017).

³ A Norma não define requisito mínimo ou máximo de resistência mecânica, entretanto, os valores obtidos estão um pouco elevados se comparados aos resultados comumente encontrados em argamassas de revestimento (SILVA e CAMPITELI, 2008; SILVA, BARROS e MONTE, 2008). Isto não significa que o resultado é ruim, mas sim que pode ser utilizado um traço com um menor consumo de cimento.

⁴ Não há requisitos a serem atendidos, entretanto, o valor obtido se aproxima de resultados encontrados por outros autores para argamassas de revestimento (SANTANA, ARAUJO e FERREIRA, 2017; ARAÚJO, 1995).

⁵ Não há requisito normativo brasileiro a ser atendido, entretanto, a Norma Inglesa EN 998-1/93 estabelece como absorção máxima o valor de 0,13 Kg/m².min.

⁶ Não há requisito normativo quanto a este ensaio, porém, ao ser feita uma pesquisa na literatura, o valor se encontra dentro dos obtidos para argamassa de revestimento (SILVA e CAMPITELI, 2008; SILVA, BARROS e MONTE, 2008).

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente estudo indicam que o minério não reagido (MNR) pode ser incorporado a matrizes cimentícias, apresentando resultados satisfatórios dentro dos requisitos normativos impostos para as argamassas de revestimento.

- A adição do MNR não influenciou significativamente as propriedades das argamassas de revestimento nos estados endurecido e aplicado, com exceção da resistência mecânica, que apresentou valores 13% superiores para as argamassas com 15% de MNR, devido a uma maior compacidade proporcionada pelas finas partículas de MNR, somada à menor contribuição do efeito *filler*;
- A adição de MNR promove que reduções significativas na plasticidade das argamassas, no entanto, este efeito é reduzido ao longo do processo de hidratação. Esse fato é explicado principalmente devido a adição das partículas sólidas de MNR, que poderia ser resolvido com adição de mais água (correção da relação água/cimento);
- Foi evidenciado um retardo no início e fim de pega, devido à adição do MNR, fato que se explica pelo maior teor de partículas sólidas na mistura, que limita o espaço para a formação dos produtos de hidratação e diminui as taxas de reação, e à presença da bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) na composição do resíduo;
- Em relação às propriedades no estado aplicado, a adição do MNR não influenciou significativamente a resistência de aderência à tração e a absorção/permeabilidade dos revestimentos. Assim, conclui-se que a adição de MNR não prejudica nenhuma propriedade fundamental das argamassas de revestimento, podendo ser incorporada ao processo, em substituição às matérias primas naturais;
- Os resultados da degradação dos compostos orgânicos aderidos à superfície das argamassas apontaram uma eficiente capacidade fotocatalítica das argamassas com adições de MNR, quando expostas à radiação UV-A artificial e solar, quando comparadas às argamassas de referência, sem MNR;
- A degradação dos gases NOx foi bastante satisfatória para argamassas contendo MNR, atingindo uma taxa de conversão de cerca de 50% para argamassas contendo 15% de MNR (6,51% do TiO_2);

- O MNR apresentou resultados satisfatórios, e bem próximos aos resultados encontrados com o dióxido de titânio puro P25 Degussa, com relação a atividade fotocatalítica em argamassas de revestimento. Sendo que o MNR apresentou uma trabalhabilidade melhor, no processamento de mistura, do que o P25 Degussa. Esse fato é explicado devido a área superficial específica do MNR ser menor do que a do P25 Degussa, além do MNR ser um resíduo inservível, o que contribui para redução da ação impactante do mesmo sobre o meio ambiente.
- O MNR poderá ser adicionado às argamassas sem causar danos à matriz cimentícia com relação às expansões devidas às reações com sulfatos.

De modo geral, observou-se que o processo de fotocatalise possibilita a redução da ação impactante do crescimento tecnológico sobre o meio ambiente, sem abrir mão da qualidade do produto. Com o desenvolvimento de argamassas de revestimento a partir da incorporação do MNR, as matérias-primas naturais serão preservadas, acarretando na eliminação sustentável do resíduo, que passa a ser um sub-produto.

Com a utilização do MNR nas argamassas de revestimento é esperada uma diminuição do principal gás poluente atmosférico (NOx) já que o resíduo com elevado teor de TiO₂ promove com eficiência a geração de radicais hidroxilas, que possuem alto poder oxidante, capaz de degradar as moléculas desse gás em compostos estáveis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As argamassas de revestimento produzidas a partir da adição de MNR em sua composição é um material de elevado potencial econômico e ambiental, cujo desafio para seu aperfeiçoamento são contínuas pesquisas. Dentro dos diversos estudos que ainda precisam ser desenvolvidos e aprofundado, sugerem-se os seguintes:

- ✓ Avaliar a eficiência do MNR na degradação dos NOx a partir da variação do fluxo do gás poluente e da umidade;
- ✓ Verificar a continuidade da capacidade fotocatalítica do MNR com argamassas que já passaram pelo processo;
- ✓ Verificar a durabilidade e resistência ao desgaste da argamassa com adição de MNR no campo;
- ✓ Avaliar a eficiência do MNR na degradação de outros poluentes atmosféricos.

8 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR NM 23**: Cimento Portland: determinação da densidade absoluta. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 25**: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR NM 65**: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 15839**: Argamassa de assentamento e revestimento de paredes e tetos – Caracterização reológica pelo método squeeze-flow. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **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, 2005.

_____. **NBR 13277**: Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos - Determinação da retenção de água. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13279**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 9779**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR 15630**: Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultrassônica. Rio de Janeiro, 2008.

_____. **NBR 13258**: Revestimento para revestimento de paredes e teto – Determinação da resistência de aderência à tração. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 13583**: Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014.

CNEN NN 8.01- Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação. 2014

ALMEIDA DIAS, L.; CARASEK, H. Avaliação da permeabilidade e da absorção de água de revestimentos de argamassa pelo método do cachimbo. **Anais do V Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**. São Paulo 11 a 13 junho 2003.

AMORIM JÚNIOR, N. S., SILVA, G. A. O., RIBEIRO, D. V. Efeitos da adição de sílica ativa na durabilidade do concreto submetido a ciclos de gelo-degelo. **IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão**. Lisboa-LNEC-2016.

ANDRADE NETO, J. S.; SILVA, V. S. Influência da sequência de mistura nas propriedades de argamassas industrializadas. **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas**, 2017.

ÂNGELO, J. et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NOx abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.

ANTO J.M., VERMEIRE P., VESTBO J., SUNYER J. Epidemiology of chronic obstructive pulmonary disease. **Eur Respir J 2001**; 17: 982-94.

ANTUNES, R. P. N. **Influência da reologia e da energia de impacto na resistência de aderência de revestimentos de argamassa**. São Paulo, 2005. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia de Construção Civil da Escola Politécnica da USP.

ARAÚJO, G. A. B. C. **Contribuição ao estudo das propriedades de argamassas com saibro da região de Maceió (AL) para revestimentos**. Dissertação de mestrado, UFRGS, 1995.

ARRUDA FILHO, N. T.; DANTAS, C.P.; LEAL, A.F.; BARBOSA, N.P.; SILVA, C.G.; ALEXANDRE, M. V. Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Vol.16, n.8, p.894–902, 2012.

ASSUNÇÃO, L. T. de; CARVALHO, G. F. de; BARATA, M. S. Avaliação das propriedades das argamassas de revestimento produzidas com resíduos da construção e demolição como agregado. **Exacta**, São Paulo, v.5, n.2, p. 223-230, jul./dez. 2007.

BANFILL, P.F.G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v.8, p.43-50, 2005.

BANFILL, P. F. G. Rheology of fresh cement and concrete. **Rheology Reviews**, 2006, 61-130.

BEELDENS, A. Environmental friendly concrete pavement blocks: Air purification in the centre of ant werp. 2006. **8th International Conference on Concrete Block Paving**, California. 2006.

BENACHOUR, Y.; DAVY, C.A.; SKOCZYLAS, F.; HOUARI, H. Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. **Cement and Concrete Research**, v.38, p. 727-736, 2008.

BETIOLI, A.M.; JOHN, V.M.; GLEIZE, P.J.P.; PILEGGI, R.G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, v. 9, p. 37-48, 2009.

BIANCHI, C. L. *et al.* Photocatalytic degradation of dyes in water with micro-sized TiO₂ as powder or coated on porcelain-grès tiles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 280, p. 27–31, 2014.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**. v. 41, pp. 1208-1223, 2011.

BRANDÃO. F, D. **Identificação, Quantificação e Controle de Defeitos em Monocristais e Nano partículas de TiO₂**. 2008. 130 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CACERES, D. P. E.; JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A. Métodos de determinación de la cinética de hidratación mediante la retracción química y parámetros que lo influncian. **Ambiente Construído**, v. 17, n. 4, p. 109-124, 2017.

CARASEK, H. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Pini, v. 2, 2007.

CARASEK, H. Argamassas. In: Isaia, G.C. (ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2010. P. 892-944.

CARDOSO, Fábio Alonso. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. São Paulo, 2009. Tese. 138p.

CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**. Volume 39, Issue 9, September 2009, Pages 748-753.

CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G. JOHN, V. M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de squeeze-flow. **VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas. I International Symposium on Mortars Technology**. Florianópolis, 23 a 25 de maio de 2005.

CASAGRANDE, C. A. **Estudo da Incorporação de partículas de Titânia em Argamassas Fotocatalíticas**. 2012. 103 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CASAGRANDE. C, A; JOCHEM. L, F.; REPETTE. W, L.; HOTZA. D. Estudo da utilização da titânia em argamassas cimentíceas como fotocatalisador de óxidos de nitrogênio. **XIV ENTAC - Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, Minas Gerais. 2012.

CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. 302 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil – Revisão. **Cerâmica**, v.57, p 63-75, 2011.

CETESB. **Estudo do Comportamento do Ozônio na Região Metropolitana de São Paulo**. Relatório Técnico. Departamento de Qualidade Ambiental. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2016.

CINCOTTO, M.A.; SILVA, M.A.; CARASEK, H. Argamassas de revestimento: características, propriedades e métodos de ensaio. São Paulo: **Instituto de Pesquisas Tecnológicas**, 1995. IPT 2378.

CINCOTTO, A. M. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, C. G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, Cap. 11, 2011.

COSTA, C.; CARVALHO, P. A.; BORDADO, J. C.; NUNES, A. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v.21 n.3-4, Lisboa, 2009.

COSTA, Eugênio B. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico**. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

CHEN, Y., et al. Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling. **Materials Science and Engineering A**, Vol. 271, Nº 1-2, pp. 485–490, 1999.

CHEN, H. POON, C. Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. **Building and Environment**, 46: 1827-1833, 2011.

CHUNG, C. W. SURANENI, P. POPOVICS, J. S. STRUBLE, L. J. Using ultrasonic wave reflection to monitor false set of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, Volume 84, November 2017, Pages 10-18.

DUAILIBE, Roberto Palacio; CAVANI, Gilberto de Ranieri; OLIVEIRA, Mirian Cruxên Barros. Influência do tipo de projeção da argamassa na resistência de aderência à tração e permeabilidade à água. **VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas**. Florianópolis, 23 a 25 de maio de 2005.

DURAZO-CARDENAS, I.S.; CORBETT, J.; STEPHENSON, D.J. Permeability and dynamic elastic moduli of controlled porosity ultra-precision aerostatic structures. **Ceramic International**. v.40, p. 3041-3051, 2014.

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

FIGUEIREDO, S, C. **Estudo exploratório de incorporação da Lama de Filtros Rotativos à Vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz Cerâmica Vermelha**. 2008. 164 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Limpas no Processo Produtivo) – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

FOLLI, A. *et al.* Efficiency of Solar-Light-Driven TiO₂ Photocatalysis at Different Latitudes and Seasons. Where and When Does TiO₂ Really Work? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 5, n. 5, p. 830–832, 2014.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A.; Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 1, p. 1-21, 2000.

GÁZQUEZ, M. J.; MANTERO, J.; BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENORIO, R.; VACA, F.; LOZANO, R. L. Physico-chemical and radioactive characterization of TiO₂ undissolved mud for its valorization. **Journal of Hazardous Materials**. v. 191, p. 269-276, 2011.

GILMORE, G.; HEMINGWAY, J. Practical Gamma-Ray Spectrometry. **John Wiley & Sons**. New York, 1995.

GOBBO, L. A. **Os Compostos do Clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento Rietveld**. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

HANAOR, D. A. H; SORREL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**. V.46, p. 855-874, 2011.

HAVARD J., GJORV O.E. Effect of gypsum-hemihydrate ratio in cement on rheological properties of fresh concrete. **ACI Mater. J.**, 94 (1997), pp. 142-146.

HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461–468, 2010.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente. **Química - Boletim SPQ 79, 16-20**. Lisboa, 2000.

HOPPE FILHO, J.; SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; PEREIRA, E.; PORTELLA, K. F. Ataque de matrizes cimentícias por sulfato de sódio: adições minerais como agentes mitigadores. **Cerâmica**, v. 61, 168-177, 2015.

HUSKEN. G.; HUNGER. M.; BROUWERS. H, J, H. Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification. **Journal Building and Environment**. v. 44, p. 2463-2474, 2009.

IONASHITO, M. *Giolito: Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. **Giz**. São Paulo, 2005.

ICLEI. **Programa Cidades Sustentáveis**. Guia Técnico. Guia Gestão Pública Sustentável. São Paulo, maio de 2016.

ITALCEMENT Group. Research and Innovation - TX Active. Disponível em: <<http://www.italcementigroup.com/ENG/Research+and+Innovation/Innovative+Products/TX+Active/>>. Acesso em 26 out. 2016.

JURAS. I, A, M. **Destino dos resíduos sólidos e legislação sobre o tema**. Nota técnica, Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputado, 2000.

KOEHLER, E.P.; FOWLER, D.W. Summary of concrete workability test methods. ICAR Report 105.1 **International Center of Aggregates Research**, Austin, 2003.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. J. Manual of mineralogy. **John Wiley & Sons, INC.** 21 ed. USA, 1993.

KRISHNAN, P. et al. Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 309–316, 2013.

KRYSA, J. NOVOTNA P., KMENT S. MILLS, A. J Photochem. Photobiol. A: **Chem.**, 2011, 236, 81– 86.

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

LUCAS, S.; FERREIRA, V.; AGUIAR, J. Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity. **Cement and Concrete Research**. 43, 112–120 (2013).

LUIZ, L. C., VARELLA, C. S. F., SILVA, D. D. M., BRANDÃO, D. L., BATISTA, R. T., FREITAS, R. P. Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu Referência. **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, v. 19, n. 3, p. 179-186, 2015.

LUZ, C. A. et al. Estudos de diferentes formas de cura empregadas em matrizes solidificadas. **IV Seminário desenvolvimento sustentável e a reciclagem na construção civil – materiais reciclados e suas aplicações**. IBRACON, 2001, São Paulo.

MAIA, A. Titânio. Balanço Mineral Brasileiro. p.1–2. Brasília, 2001.

MAURY, A.; DE BELIE, N. Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen TiO₂: propiedades auto-limpiantes. **Materiales de Construcción**, v. 60, n. 298, p. 33–50, 2010.

MARIANO, R. D. **Efeito da adição do pó de retífica de compósitos fenólicos nas propriedades de matrizes cimentícias**. 2017. 161 p. Dissertação (Mestrado em Construção Civil e Materiais). Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA.

MARIANO, R. D., RIBEIRO, D. V. Utilização do pó de retífica como retardador de pega no cimento e avaliação das propriedades de argamassas no estado endurecido. **57º Congresso Brasileiro do Concreto**. Bonito-MS-2015.

MARTÍNEZ, P. S.; CORTINA, M. G.; MARTÍNEZ, F. F.; SÁNCHEZ, A. R. Comparative study of three types of fine recycled aggregates from construction and demolition waste (CDW), and their use in masonry mortar fabrication. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 118, No. 1, pp162–169, 2016.

MARTINEZ, T. *et al.* Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. **Building and Environment**, v. 46, n. 9, p. 1808–1816, 2011.

McNULTY, G.S. Production of titanium dioxide, in: Proceedings of NORM V **International Conference. Seville**, Spain, 2007, pp. 169–189.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. Ibracon, 2 ed. São Paulo, 2014.

MELO, S. K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação de mestrado, UFG, 2010.

MELO, J. V. S. de. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar** [dissertação]: João Victor Staub de Melo; orientador, Glicério Trichês - Florianópolis, SC 2011. 208 p.

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

MENG, B. Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. **Materials and Structure**, v.27, p. 125-134, 1994.

MILLS A., WANG J., LEE S.-K. SIMONSEN M., **Chem. Commun.**, 2005, 2721-2723.

MILLS A., HEPBURN J., HAZAFY D, O'ROURKE C., KRYSA J., BAUDYS M., ZLAMAL M., BARTKOVA H., HILL C., WINN K., SIMONSEN M., SOGAARD E., PILLAI S., LEYLAND N. A Simple Inexpensive Method for the Rapid Testing of the Photocatalytic Activity of Self Cleaning Surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. Vol. 272, 15 November 2013, Pages 18–20.

MILLS A., WELLS N., O'ROURKE C. Correlation between the photocatalysed oxidation of methylene blue in solution and the reduction of resazurin in a photocatalyst activity indicator ink (Rz Paii). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 330 (2016) 86–89.

MILLS A., WELLS N., MACKENZIE J., MACDONALD G. Kinetics of reduction of a resazurin-based photocatalytic activity ink. **Catalysis Today** 281 (2017) 14–20.

MOTHÉ, C.G; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009, 324 p.

NEGRI, J. C. **Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NOx Gerado em Usinas Termoelétricas como Instrumento de Análise de Inserção e Capacidade de Suporte Regional da Qualidade do Ar**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de São Paulo - USP. São Paulo, 2002.

OLIVEIRA, D.M; OLIVEIRA, T.N.; BEZERRA, A.C.; GOMES, V.J.; PEIXOTO, R.A.F. Utilização de resíduo de granito como substituição ao cimento Portland em matrizes cimentícias. **Anais do 53º Congresso Brasileiro do Concreto**. CBC, 2011.

OLIVEIRA, R.I.; STUDART, A.R.; PILEGGI, R.G.; PANDOLFELLI, V.C. Dispersão e Empacotamento de Partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: **Ed. Fazendo Arte Editorial**, 2000, 195 p.

PAPAGEORGIU A., TZOUVALAS G., TSIMAS S. Use of inorganic setting retarders in cement industry. **Cement & Concrete Composites** 27 (2005) 183–189.

PILEGGI, R. G., STUDART, A. R.; GALLO, J.; PANDOLFELLI, V. C. How Mixing Affects the Rheology of Refractory Castables - Part II. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 80, p 27-31, 2001.

POON. C, S.; CHEUNG. E. NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials. **Journal Construction and Building Materials**. v. 21, p. 1746-1753, 2007.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland – estudo em pasta**. 172 p. Tese (Doutorado – Departamento de Engenharia de Construção Civil). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2010.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix. **Construction and Building Materials**. Vol. 23, nº 9, pp. 3094–3102, 2009.

RIBEIRO, D. V.; SILVA, A. S., LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Rheological properties and hydration behavior of Portland cement mortars containing calcined red mud. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 40, p 557-566, 2013.

RIBEIRO, D. V., FIGUEIREDO, S. C., MACHADO, A. T., DIAZ, F. R. V., SOUZA, C. A. C. Evaluation of the Incorporation of Waste Generated from Titanium Dioxide Manufacturing in Red **Ceramics. Materials Research**. 2015; 18(1): 98-105. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.274414>.

ROMERO, M. *et al.* Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives. **Solar Energy** 66, NO2, 169-182. Madrid, Spain, 1999.

RUOT, B. *et al.* TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. **Solar Energy**, v. 83, n. 10, p. 1794–1801, 2009.

SASIKUMAR, C. *et al.* Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa, **India. Hydrometallurgy** 75 (2004) 189–204.

SEFFF L., MODOLO R.C.E., TOBALDI D.M., ASCENÇÃO G., HOTZA D., FERREIRA V.M., LABRINCHAC J.A. The influence of TiO₂ nanoparticles and poliacrilonitrile fibers on the rheological behavior and hardened properties of mortars. **Construction and Building Materials**. Volume 75, 30 January 2015, Pages 315-330.

SELMO, S.M.S. **Dosagem de argamassas de cimento Portland e cal para revestimento externo de fachada de edifícios**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1989, 187p (Dissertação de Mestrado).

SELMO. S, M, S. Propriedades e especificações de argamassas industrializadas de múltiplo uso. *Boletim Técnico*, Escola Politécnica da USP, BT/PCC/310, S. Paulo, SP (2002) 27p.

SIDDIQUE, R.; KLAUS, J. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. **Applied Clay Science**, v. 43, Issues 3–4, p. 392–400, 2009.

SIKKEMA. J, K.; ONG. S, K.; ALLEMAN. J, E. Photocatalytic concrete pavements: Laboratory investigation of NO oxidation rate under varied environmental conditions. **Journal Construction and Building Materials**. v. 100, p. 305-314, 2015.

SILVA, F.G.S. **Estudo do uso de resíduo catalítico do refino de petróleo na construção civil**. 2015. 215 p. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

SILVA, F. B.; BARROS, M. M. S. B.; MONTE, R. Determinação do módulo de deformação de argamassas: avaliação dos métodos de ensaio e formatos de corpo-de-prova. **Anais do XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**., 2008.

SILVA, R.V.; BRITO, J.; DHIR, R.K. Performance of cementitious renderings and masonry mortars containing recycled aggregates from construction and demolition wastes. **Construction and Building Materials**, Vol. 105, Nº 15, pp. 400–415, 2016.

SILVA, N.G.; CAMPITELI, V.C. Módulo de elasticidade dinâmico de argamassas de revestimento. In: **II Encontro de Engenharia e Tecnologia dos Campos Gerais**, Ponta Grossa, 2006.

SILVA, N.G.; CAMPITELI, V.C. Correlação entre módulo de elasticidade dinâmico e resistências mecânicas de argamassas de cimento, cal e areia. **Ambiente Construído**, v. 8, p. 21-35, 2008.

SUWA,Y.; INAGAKI, M.; NAKA, S. Polymorphic Transformation of Titanium Dioxide by Mechanical Grinding. **Journal of Materials Science** 19, 1397-1405. 1984.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**. v. 78, pp. 38-56, 2015.

SKALNY J, JAWED J, TAYLOR HFW. Studies on hydration of cementrecent developments. **World Cement Technol** 1978:183–93.

SKRIPKIŪNAS, G.; NAGROCKIENĖ, D.; GIRSKAS, G.; VAICIENĖ, M.; BARANAUSKAITĖ, E. The Cement Type Effect on Freeze – Thaw and Deicing Salt Resistance of Concrete. **Procedia engineering**, v. 57, p. 1045-1051, 2013.

SMITS, M. *et al.* Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 411–418, 2013.

TANG F., GARTNER E.M. Influence of sulphate source on Portland cement hydration **Adv. Cem. Res.**, 1 (1988), pp. 67-74

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. Thomas **Telford Publishing**, 2 ed., London, 1997.

TREVISI R.; D'ALESSANDRO M.; NUCCETELLI C.; RISICA S. Radioactivity in building materials: a first overview of the European scenario. In: Proceedings of the **12th international congress of the international radiation protection association**, Buenos Aires, Argentina, p. 19–24; 2008.

TRICHÊS, G., MELO, J. V. S., GLEIZE, P. J. P., VILLENA, J. Peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e degradação de óxidos de nitrogênio (NOx) presentes na atmosfera. 40ª RAPv – **Reunião Anual de Pavimentação**. Rio de Janeiro, RJ – 26 a 28 de outubro de 2010.

VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. 24 (2015) 64–82.

VIKAN, H.; JACOBSEN, S. Influence of rheology on the pumpability of mortar. In: COIN Project report 21, SINTEF Building and Infrastructure, Oslo, 2010.

WERLE, A. P. **Vida útil de revestimento frio autolimpante**. 2015. 272f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

YANG, M.; JENNINGS, H. M. Influences of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behavior of Cement Paste. **Advanced Cement Based Materials**, v.2, p 70-78, 1995.

YILDIRIM, H.; SENGUL, O. Modulus of elasticity of substandard and normal concretes. **Construction and Building Materials**, v.25, p. 1645-1652, 2011.

YU, Q. L; BROUWERS, H. J. H. Indoor Air Purification Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation. Part I: Experimental Study. Journal Elsevier. **Applied Catalysis B: Environmental** 92, 454– 461. The Netherlands, 2009.

ZHAO, J; YANG, Xudong. Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review. **Building and Environment** 38, 645-654. USA, 2002.