

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**



**DESENVOLVIMENTO DE PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE
CONCRETO FOTOCATALÍTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO E
PURIFICAÇÃO DO AR**

JOÃO VICTOR STAUB DE MELO

**Florianópolis
Fevereiro de 2011**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**



**DESENVOLVIMENTO DE PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE
CONCRETO FOTOCATALÍTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO E
PURIFICAÇÃO DO AR**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.

JOÃO VICTOR STAUB DE MELO

**Florianópolis
Fevereiro de 2011**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

M528d

Melo, João Victor Staub 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.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia civil. 2. Ar - Poluição. 3. Concreto. 4. Montagem. 5. Dióxido de titânio. I. Trichês, Glicério. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 624

Dedico este trabalho à minha mãe
Sônia e minha irmã Ana que sempre
me apoiaram em meus estudos.

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe Sônia e minha irmã Ana, pelo apoio incondicional de sempre.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Glicério Trichês, pela orientação, ensinamentos, confiança e dedicação no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize, pelas contribuições para o desenvolvimento da pesquisa.

À Prof^a. Dra. Liseane Padilha Thives Fontes, pelo aconselhamento, apoio e amizade.

Aos amigos Ramon e Joe, pela amizade e companheirismo demonstrado ao longo deste período.

Aos colegas dos Laboratórios de Pavimentação e Mecânica dos Solos, pela colaboração prestada no transcorrer da pesquisa.

A todos os meus amigos, pelo apoio e força que me passaram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC pela oportunidade e suporte concedido.

A todos os funcionários do Departamento de Engenharia Civil da UFSC, pela atenção.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado.

Ao CNPq e ao Programa de Apoio a Núcleos de Excelência PRONEX/FAPESC pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

RESUMO

Atualmente um dos grandes precursores da falta de qualidade do ar nas metrópoles são os óxidos de nitrogênio (NO_x), provenientes de ações antrópicas. Uma abordagem promissora para contribuir com a minimização das elevadas concentrações deste poluente é a conversão fotoquímica do NO_x em íons de nitratos (NO₃⁻), a partir da fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores como o dióxido de titânio (TiO₂). Este trabalho tem como objetivo produzir peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas para purificação do ar. Neste sentido, foram moldadas e avaliadas na degradação dos NO_x, peças com diferentes tipos (anatase e rutilo) e porcentagens (3, 6 e 10 %) de dióxido de titânio incorporado na argamassa de sua superfície. Ainda, buscou-se verificar a influência na degradação dos NO_x de diferentes espessuras (3, 6 e 10 mm) da argamassa fotocatalítica aplicada sobre as PPCs. Por último, foram analisadas as interferências de diferentes condições ambientais (umidade relativa do ar, radiação UV-A e taxa de fluxo) na eficiência das peças em relação à degradação dos NO_x. Para poder quantificar e avaliar a eficiência das PPCs na degradação dos NO_x, um aparato de teste foi desenvolvido. Neste as peças fotocatalíticas e de referência foram submetidas a um procedimento de ensaio sob condições controladas de concentração de poluente, umidade relativa do ar, radiação UV-A e taxa de fluxo, simulando dessa forma uma atmosfera poluída. A eficiência das peças na degradação do poluente foi controlada ao longo do ensaio em tempo real com um analisador de gases. Os resultados experimentais apontam uma grande eficiência das peças fotocatalíticas na degradação dos NO_x, podendo alcançar sob determinadas condições de ensaio um consumo de até 68,6 mg/hr/m² de NO_x. Observou-se também que as peças com superfícies mais porosas apresentaram melhores resultados na taxa de degradação dos NO_x, independente da espessura da argamassa fotocatalítica aplicada. Desta mesma maneira, os aumentos do teor de TiO₂ podem agregar melhor eficiência da peça. O estudo ainda apontou grande interferência das condições ambientais na fotocatalise, peças submetidas a maiores radiações UV-A e menores valores de umidade relativa do ar apresentaram maior poder de oxidação dos NO_x. Pode-se concluir que a pavimentação com PPCs fotocatalíticas, é uma relevante tecnologia para contribuir com a minimização dos NO_x.

Palavras Chave: Poluição Atmosférica; Peças Pré-Moldadas de Concreto; Dióxido de Titânio.

ABSTRACT

Nowadays one of the great precursors of the lack of air quality in the metropolis are the nitrogen oxides (NO_x) that come from man actions. A promising approach to contribute to the minimization of the high concentrations of this pollutant is the photochemical conversion of the NO_x into nitrate ions (NO₃⁻), from the heterogenic photocatalysis using semiconductors as the titanium dioxide (TiO₂). This paper has as goal to produce photocatalytic concrete blocks for air purification. In this way, blocks with different types (anatase and rutilo) and percentages (3, 6 e 10 %) of titanium dioxide incorporated into the mortar of its surface were molded and evaluated in the degradation of the NO_x. Yet, it was sought to verify the influence, in the degradation of the NO_x, of different thicknesses (3, 6 and 10 mm) of the photocatalytic mortar applied over the blocks. At last, the interferences of different environment conditions (air relative humidity, UV-A radiation and flow rate) were analyzed in the efficiency of the blocks in relation to the degradation of the NO_x. A test device was developed to quantify and evaluate the efficiency of the concrete blocks in the degradation of the NO_x. In this test device the photocatalytic blocks and the reference blocks were submitted to a trial procedure under controlled conditions of pollutant concentration, air relative humidity, UV-A radiation and flow rate, simulating, in this way, a polluted atmosphere. The efficiency of the blocks in the pollutant degradation was controlled along the trial in real time with a gas analyzer. The experimental results point out a great efficiency of the photocatalytic blocks in the degradation of the NO_x, being able to reach, under specific trial conditions, a consumption of up to 68,6 mg/hr/m². It was also observed that the blocks with more porous surface showed better results in the NO_x degradation rate, independent of the thickness of the photocatalytic mortar applied. In this same way, the increasing of TiO₂ percentage may aggregate a better efficiency of the block. The study also pointed out a great interference of the environment conditions in the photocatalysis, blocks submitted to higher UV-A radiations and lower air relative humidity values showed bigger power of NO_x oxidation. It can be concluded that the paving using photocatalytic concrete blocks is a relevant technology to contribute to the minimization of the NO_x.

Key-words: Atmospheric Pollution; Concrete Blocks, Titanium Dioxide.

LISTA DE SÍMBOLOS

#	peneira
Δ	calor
λ	comprimento de onda
$^{\circ}\text{C}$	grau celsius
μg	micrograma
μm	micrometro
c	velocidade da luz
e^{-}	elétron
e^{-}_{BC}	elétron na banda de condução
$e\text{V}$	elétron-volt (unidade de medida de energia)
h	constante de Planck
h^{+}	lacuna
h^{+}_{BV}	lacuna na banda de valência
$h\nu$	energia do fóton
mg	miligrama
nm	nanometro
V	volt
w	watt

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH	radical hidroxila
•O ₂ ⁻	radical superóxido
•HO ₂	radical peridroxil
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPv	Associação Brasileira de Pavimentação
Al	alumínio
Al ₂ O ₃	trióxido de alumínio
Ar	argônio
BC	banda de condução
BDSA	Banco de Desenvolvimento do Sul da África
BV	banda de valência
Ca	cálcio
CaTiO ₃	perovskita
CdS	sulfeto de cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFCs	clorofluorcarbonos
CH ₄	metano
Cl	cloro
ClO ₄ ⁻	hipoclorito
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
COP	Conferência das Partes
COV _s	compostos orgânicos voláteis
CP	corpo de prova
Cr ₂ O ₃	trióxido de cromo
EEA	<i>European Environment Agency</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
Eg	energia de “ <i>bang gap</i> ” ou energia de ativação
F ₂	flúor
Fe	ferro
FeTiO ₂	ilmenita
FeO	óxido de ferro
GEE	gases do efeito estufa
H ⁺	íon de hidrogênio (cátion)
H ₂	hidrogênio
H ₂ CO ₃	ácido carbônico
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio
H ₂ O ²	vapor da água

H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HC	hidrocarbonetos
HCl	ácido clorídrico
He	hélio
HFCs	hidrofluorcarbonos
HNO ₃	ácido nítrico
HS	altura da mancha de areia
ICPI	<i>Interlocking Concrete Pavement Institute</i>
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
Kr	criptônio
MDF	<i>Medium Density FiberBoard</i>
Mg	magnésio
MgO	óxido de magnésio
MnO ₄ ⁻	permanganato
N ₂	nitrogênio
N ₂ O	óxido nitroso
Na	sódio
Nb	nióbio
NBR	Norma Brasileira
Ne	neônio
NH ₄ ⁺	íon de amônio (cátion)
NMVOC	compostos orgânicos voláteis não metânicos
NO	óxido nítrico ou monóxido de nitrogênio
NO ₂	dióxido de nitrogênio
NO ₂ ⁻	íon de nitrito (ânion)
NO ₃ ⁻	íon de nitrato (ânion)
NOx	óxidos de nitrogênio
O ₂	oxigênio
O ₃	ozônio
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	nitrato de peroxiacetila
PF	perda ao fogo
PFCs	perfluorcarbonetos
PIB	Produto Interno Bruto
PNUMA	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
POA	processos oxidativos avançados
ppbv	parte por bilhão em volume
PPC	peças pré-moldadas de concreto
ppmv	parte por milhão em volume

PS	partículas em suspensão
RI	resíduo insolúvel
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
S	enxofre
SF ₆	hexafluoro sulfúrico
Si	silício
SiO ₂	dióxido de silício
SO ₃	trióxido de enxofre
SO ₄ ⁻²	sulfatos
SOx	óxidos sulfurosos
Ti	titânio
TiCl ₄	tetracloreto de titânio
TiO ₂	dióxido de Titânio
UR	umidade relativa do ar
UV	radiação ultravioleta
UV-A	radiação ultravioleta A
UV-B	radiação ultravioleta B
UV-C	radiação ultravioleta C
UV-V	radiação ultravioleta de vácuo
V ₂ O ₅	pentóxido de vanádio
VUV	radiação ultravioleta de vácuo
WWF	<i>Worldwide Fund for Nature</i>
Xe	xenônio
ZnO	óxido de zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Emissão de NO _x na RMSP Por Tipo de Fonte (CETESB, 2009).	25
Figura 1.2 – Número de Ultrapassagens do Padrão do Ozônio na RMSP (CETESB, 2009).	25
Figura 2.1 – Camadas da Atmosfera Terrestre (MOZETO, 2001).	32
Figura 2.2 – Características do Radical Hidroxila (\bullet OH) (OPPENLÄNDER, 2003 <i>apud</i> CARDEÑA, 2009).	43
Figura 2.3 – Fotocatálise Heterogênea: Partícula do Semicondutor (LACEY e SCHIRMER, 2008).	44
Figura 2.4 – Níveis Energéticos dos Materiais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).	46
Figura 2.5 – Espectro Eletromagnético (DORNELLES, 2008).	48
Figura 2.6 – Constante Solar (OLIVEIRA FILHO e SARAIVA, 2004).	50
Figura 2.7 – Minério de Ilmenita (BALTAR <i>et al.</i> , 2005).	51
Figura 2.8 – Minério de Rutilo (LICCIULLI <i>et al.</i> , 2008).	52
Figura 2.9 – Minério de Anatase (LICCIULLI <i>et al.</i> , 2008).	52
Figura 2.10 – Estrutura das Fases de TiO ₂ : (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brookite (SUWA <i>et al.</i> , 1984).	55
Figura 2.11 – Pavimento Intertravado em Miami, Estados Unidos (ABCP, 2001 <i>apud</i> FIORITI, 2007).	59
Figura 2.12 – Rodovia em Qwa-Qwa, África do Sul (MADRID, 2004 <i>apud</i> MULLER, 2005).	61
Figura 2.13 – Tipos de Intertravamento (ICPI, 2002 <i>apud</i> CRUZ, 2003).	62
Figura 2.14 – Assentamentos Típicos: (a) Espinha-de-peixe, (b) Fileira e (c) Trama (ABCP, 2001 <i>apud</i> FIORITI, 2007; MÜLLER, 2005; CRUZ, 2003).	63
Figura 2.15 – Estrutura do Pavimento Intertravado (HALLACK, 1998 <i>apud</i> MULLER, 2005).	64

Figura 2.16 – Processo de Fabricação de Peças Pré-Moldadas de Concreto (T&A PRÉ-FABRICADOS, 2005).	66
Figura 2.17 – Faixa Granulométrica Recomendada Por Columbia (1986 <i>apud</i> OLIVEIRA, 2004).....	70
Figura 2.18 – Equipamento Para Moldagem dos Corpos de Prova de 9x8 cm: (a) Soquete; (b) Molde Cilíndrico; (c) Pastilha de Náilon e (d) Base de Suporte (OLIVEIRA, 2004, modificado).	71
Figura 2.19 – Vibro-Prensa de Desforma Imediata (CRUZ, 2003).....	74
Figura 2.20 – Preenchimento da Primeira Camada de Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).	75
Figura 2.21 – Fechamento da Gaveta de Alimentação na Produção de PPC (Camada Inferior) (OLIVEIRA, 2004).	76
Figura 2.22 – Preenchimento da Segunda Camada na Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).	76
Figura 2.23 – Etapa de Vibro-Compressão da Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).	77
Figura 2.24 – Desforma na Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).....	77
Figura 2.25 – Ensaio de Resistência à Compressão.	79
Figura 2.26 – PPCs Fotocatalíticas na Cidade de Omia, Japão (YU, 2002).	80
Figura 2.27 – PPCs Fotocatalíticas na Cidade de Antwerp, Bélgica (BEELDENS, 2007).....	81
Figura 2.28 – PPCs Com Argamassa Fotocatalítica (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	82
Figura 2.29 – Principais Agentes Envolvidos na Degradação dos NO _x (BOLTE, 2009).	83
Figura 2.30 – Ciclo do Nitrogênio na Natureza (LESSA, 2007).....	84
Figura 2.31 – Célula do Fotoreator (HUSKEN <i>et al.</i> 2009).....	85
Figura 2.32 – Aparato Para Avaliação da Atividade Fotocatalítica (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).....	86
Figura 2.33 – Resultado da Remoção de NO _x Através de PPC Fotocatalítica (BEELDENS, 2008).	88

Figura 2.34 – Resultado da Remoção de NO (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	89
Figura 2.35 – PPCs Fotocatalíticas em Hong Kong (YU, 2003).	90
Figura 2.36 – (a) Corpo de Prova (Placa de Concreto) e (b) Fotoreator (CHEN <i>et al.</i> , 2007).	91
Figura 2.37 – Concentração de NO e NO ₂ ao Longo do Ensaio (CHEN <i>et al.</i> , 2007).	91
Figura 2.38 – Taxa de Conversão do Poluente (CHEN <i>et al.</i> , 2007). ...	92
Figura 2.39 – Formação de Aglomerados de TiO ₂ na Superfície do Bloco (BROUWERS e HÜSKEN, 2008).	92
Figura 2.40 – Comparação do Tipo de Aplicação do TiO ₂ na Degradação de NO (BROUWERS e HÜSKEN, 2008).	93
Figura 2.41 – Relação Cimento:Agregado x Remoção de NO (POON e CHEUNG, 2007).	94
Figura 2.42 – Tipo de TiO ₂ x Remoção de NO (POON e CHEUNG, 2007).	95
Figura 2.43 – Taxa de Degradação x Radiação UV-A (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	96
Figura 2.44 – Concentração de NO Para Diferentes Radiações (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	96
Figura 2.45 – Taxa de Degradação x Umidade Relativa nas PPCs Fotocatalíticas (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	97
Figura 2.46 – Taxa de Degradação x Umidade Relativa nas PPCs Fotocatalíticas (YU e BROUWERS, 2009).	98
Figura 2.47 – Influência da Taxa de Fluxo na Degradação dos NO _x (HÜSKEN <i>et al.</i> , 2009).	98
Figura 2.48 – Influência da Taxa de Fluxo (YU <i>et al.</i> , 2009).	99
Figura 3.1 – Tratamento Estatístico dos Dados da Radiação Ultravioleta UV-A.	104
Figura 3.2 – Aparato Para Ensaio de Fotocatálise Desenvolvido Nesta Pesquisa.	106

Figura 3.3 – Terceira Etapa: Caracterização dos Materiais das PPCs Deste Estudo.....	107
Figura 3.4 – Quarta Etapa: Dosagem e Produção das Peças Pré-Moldadas de Referência.....	109
Figura 3.5 – Quinta Etapa: Caracterização Mecânica da Argamassa Fotocatalítica.....	110
Figura 3.6 – Sexta Etapa: Produção e Avaliação das PPCs Fotocatalíticas.....	113
Figura 3.7 – Sétima Etapa: Estudo da Influência das Condições de Ensaio na Degradação dos NOx.....	115
Figura 4.1 – Aparato Para Avaliação da Degradação de NOx Desenvolvido Nesta Pesquisa.....	121
Figura 4.2 – Parte Superior Interna da Célula do Fotoreator Desenvolvido Nesta Pesquisa.....	123
Figura 4.3 – Parte Inferior Interna da Célula do Fotoreator Desenvolvido Nesta Pesquisa.....	123
Figura 4.4 – Vista Exterior da Célula do Fotoreator Desenvolvido Nesta Pesquisa.....	124
Figura 4.5 – Incidência da Radiação UV-A Com 2 Lâmpadas.....	125
Figura 4.6 – Incidência da Radiação UV-A Com 4 Lâmpadas.....	125
Figura 4.7 – Configuração Final do Sistema de Radiação UV-A.....	126
Figura 4.8 – Curva Granulométrica.....	130
Figura 4.9 – Difração de Raios-x do Rutilo 10x40 nm Usado Neste Estudo.....	131
Figura 4.10 – Difração de Raios-x da Anatase 10-30 nm Usada Neste Estudo.....	132
Figura 4.11 – Equipamento Para Moldagem dos Corpos de Prova de 9x8 cm: (a) Soquete; (b) Molde Cilíndrico; (c) Pastilha de Náilon e (d) Base de Suporte (OLIVEIRA, 2004, modificado).....	135
Figura 4.12 – Ensaio de Resistência à Compressão em Copos de Prova 9x8 cm (Diâmetro x Altura).....	136

Figura 4.13 – (a) Molde Metálico com Concreto Fresco; (b) Compactação da Peça e (c) Peça Pré-Moldada de Referência.	138
Figura 4.14 – Moldagem dos Corpos de Prova de Argamassa Fotocatalítica.....	139
Figura 4.15 – PPC Fotocatalítica (10x20x6 cm).....	141
Figura 4.16 – Compactação da Camada de Base.	144
Figura 4.17 – Distribuição da Camada Superficial.	144
Figura 4.18 – Compactação da PPC na Prensa Hidráulica.	144
Figura 4.19 – Extração da PPC Fotocatalítica.	145
Figura 4.20 – Ensaio de Degradação de NO _x Para as PPCs RT3E3, RT6E3 e RT10E3.....	146
Figura 4.21 – Taxa de Degradação de NO _x Para as PPCs RT3E3, RT6E3 e RT10E3.....	147
Figura 4.22 – Degradação de NO _x x Porcentagem de Rutilo Incorporada na PPC.....	149
Figura 4.23 – Degradação de NO _x x Espessura da Argamassa Fotocatalítica Aplicada na PPC.....	150
Figura 4.24 – Comparativo de Eficiência Rutilo (10x40 nm) x Anatase (10-30 nm).	151
Figura 4.25 – Ensaio de Mancha de Areia Sobre as PPCs Fotocatalíticas.	153
Figura 4.26 – Altura da Macha de Areia x Espessura da Camada Superficial.....	154
Figura 4.27 – Calibração da Radiação UV-A Para $25 \pm 2 \text{ W/m}^2$	157
Figura 4.28 – Calibração da Radiação UV-A Para $40 \pm 2 \text{ W/m}^2$	157
Figura 4.29 – Resultados da Degradação de NO _x Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 1 l/min).....	158
Figura 4.30 – Degradação dos NO _x x Umidade Relativa do Ar x Radiação UV-A (Taxa de Fluxo de 1 l/min).	160

Figura 4.31 – Resultados da Degradação de NO _x Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 3 l/min).....	161
Figura 4.32 – Resultados da Degradação de NO _x Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 5 l/min).....	161
Figura 4.33 – Degradação de NO _x x Umidade Relativa do Ar (Taxa de Fluxo de 3 l/min).....	162
Figura 4.34 – Degradação de NO _x x Umidade Relativa do Ar (Taxa de Fluxo de 5 l/min).....	163
Figura 4.35 – Modelo de Degradação dos NO _x	164
Figura 4.36 – Comportamento da Degradação de NO _x Com o Aumento da Taxa de Fluxo (7 e 10 l/min).	166
Figura 4.37 – Comportamento da Degradação dos NO _x Com Aumentos da Taxa de Fluxo.....	167
Figura 4.38 – Curva de Degradação de NO _x (70% UR - 1 l/min).	169
Figura 4.39 – Curva de Degradação de NO _x (70% UR - 3 l/min).	169
Figura 4.40 – Curva de Degradação de NO _x (70% UR - 5 l/min).	170
Figura 4.41 – Monitoramento da Radiação UV-A no Dia 11/11/2010 em Florianópolis-SC.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição Química da Atmosfera.....	33
Tabela 2.2 – Sistemas de Fotocatálise Homogênea e Heterogênea	42
Tabela 2.3 – Potencial-Padrão de Redução.....	43
Tabela 2.4 – Posição das Bandas e Comprimento de Onda de Semicondutores.....	47
Tabela 2.5 – Irradiância nas Faixas do Espectro Solar	49
Tabela 2.6 – Aplicações do Dióxido de Titânio.....	57
Tabela 2.7 – Requisitos Para Aceitação dos <i>Pavers</i>	79
Tabela 2.8 – Fator de Correção.....	80
Tabela 2.9 – Tipos de Corpos de Prova Estudados	88
Tabela 2.10 – Alguns Resultados Obtidos Por Yu (2003).....	90
Tabela 3.1 – Grupos das Peças Fotocatalíticas	111
Tabela 3.2 – Avaliação de Degradação dos NO _x Para Diferentes Condições de Ensaio	114
Tabela 4.1 – Teste de Normalidade	116
Tabela 4.2 – Umidade Relativa às 15h (Estação Mirante de Santana em São Paulo-SP)	119
Tabela 4.3 – Velocidade Média Mensal dos Ventos na RMSP.....	120
Tabela 4.4 – Granulometria do Pedrisco Usado Neste Estudo.....	129
Tabela 4.5 – Características Físicas do Pedrisco Usado Neste Estudo	130
Tabela 4.6 – Características Físicas e Químicas do Rutilo (10x40 nm) Usado Neste Estudo	133
Tabela 4.7 – Características Físicas e Químicas da Anatase (10-30 nm) Usada Neste Estudo	133
Tabela 4.8 – Composição do Cimento CP II-Z-32	133
Tabela 4.9 – Características Químicas, Físicas e Mecânicas do Cimento CP II-Z-32.....	134

Tabela 4.10 – Resistência à Compressão aos 28 Dias.....	137
Tabela 4.11 – Resistência à Compressão aos 28 Dias (Traço 1:3,5)...	137
Tabela 4.12 – Massa de Cada Material Para Produção de Uma PPC de Referência de 10x20x6 cm.....	138
Tabela 4.13 – Resultados de Resistência à Compressão da Argamassa	140
Tabela 4.14 – Composição Para Uma PPC Fotocatalítica.....	141
Tabela 4.15 – Proporção de Materiais Para a Camada de Base	142
Tabela 4.16 – Proporção de Materiais Para a Camada Superficial.....	143
Tabela 4.17 – Total de NO _x Degradado em ppmv Para as PPCs Fotocatalíticas	148
Tabela 4.18 – Total de NO _x Degradado em mg/hr/m ² para as PPCs Fotocatalíticas	149
Tabela 4.19 – Resultados Médios do Ensaio de Mancha de Areia.....	153
Tabela 4.20 – Degradação Máxima da Peça (1 l/min e UR Variável)	159
Tabela 4.21 – Degradação Máxima da Peça (3 e 5 l/min e UR Variável)	164
Tabela 4.22 – Monitoramento das Condições Climáticas de Florianópolis-SC	168
Tabela 4.23 – Degradação Total no Dia (70% UR - 1 l/min).....	171
Tabela 4.24 – Degradação Total no Dia (70% UR - 3 l/min).....	172
Tabela 4.25 – Degradação Total no Dia (70% UR - 5 l/min).....	172
Tabela 4.26 – Degradação de NO _x Para Uma Situação Hipotética	173

SUMÁRIO

RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
LISTA DE SÍMBOLOS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	VII
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS	XVI
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	24
1.1 INTRODUÇÃO.....	24
1.2 OBJETIVOS	27
1.2.1 Objetivo Geral.....	27
1.2.2 Objetivos Específicos	27
1.3 JUSTIFICATIVA	28
1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE PESQUISA	29
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	31
2.1.1 Introdução	31
2.1.2 Atmosfera	31
2.1.3 Principais Poluentes Atmosféricos	33
2.1.3.1 Partículas em Suspensão - PS	34

2.1.3.2	Dióxido de Enxofre - SO ₂	34
2.1.3.3	Monóxido de Carbono - CO.....	34
2.1.3.4	Ozônio - O ₃	34
2.1.3.5	Óxidos de Nitrogênio - NO _x	35
2.1.4	Efeitos dos Óxidos de Nitrogênio na Atmosfera.....	36
2.1.4.1	Chuva Ácida.....	36
2.1.4.2	Formação do Ozônio Troposférico	37
2.1.4.3	Aquecimento Global	38
2.1.5	Preocupação Mundial Com as Emissões de Gases.....	40
2.2	FOTOCATÁLISE.....	41
2.2.1	Processos Oxidativos Avançados (POA)	41
2.2.2	Fotocatálise Heterogênea.....	44
2.2.2.1	Catalisador	45
2.2.2.2	Radiação Solar (Radiação Eletromagnética).....	47
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)	50
2.3.1	Generalidades	50
2.3.2	Principais Matérias Primas Para Produção do TiO₂.....	51
2.3.3	Processo de Produção do Dióxido de Titânio (TiO₂).....	53
2.3.3.1	Pigmentos de TiO ₂ Por Sulfatação	53
2.3.3.2	Pigmentos de TiO ₂ Por Cloretação.....	54
2.3.4	Dióxido de Titânio (TiO₂) Como Fotocatalisador	54
2.3.5	Aplicações do Dióxido de Titânio (TiO₂) Como Fotocatalisador	56
2.4	PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO (PPC) PARA PAVIMENTAÇÃO	59
2.4.1	Introdução	59
2.4.2	Estrutura do Pavimento Intertravado.....	63

2.4.3	Fabricação de Blocos de Concreto Para Pavimentação .	65
2.4.3.1	Concretos	67
2.4.3.2	Métodos de Dosagem.....	67
	<i>Método de Dosagem da ABCP</i>	68
	<i>Método de Dosagem Proposto Pela Columbia (1986)</i>	69
	<i>Método de Dosagem Proposto Por Oliveria (2004)</i>	70
2.4.4	Vibro-Prensas Para Fabricação das Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)	74
2.4.4.1	Vibro-Prensas Com Sistema <i>Double-Cap</i>	74
2.4.5	Ensaio Brasileiro Normatizado Para Peças Pré-Moldadas de Concreto	78
2.4.5.1	Resistência à Compressão.....	78
2.5	PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO FOTOCATALÍTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO	80
2.5.1	Introdução	80
2.5.2	Reação Fotocatalítica em Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)	82
2.5.2.1	Íons de Nitrato (NO_3^-).....	83
2.5.3	Aparato Para Medição da Eficiência Fotocatalítica	84
2.5.4	Resultados da Fotocatálise em Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)	87
2.5.5	Fatores Ambientais Que Influenciam na Fotocatálise	95
2.5.5.1	Radiação UV-A	95
2.5.5.2	Umidade Relativa do Ar	97
2.5.5.3	Concentração do Poluente e Taxa de Fluxo.....	98
2.6	COMENTÁRIOS GERAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	99
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DA PESQUISA		102

3.1	ETAPA 1: ESTUDO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO.....	103
3.1.1	Radiação Ultravioleta UV-A	103
3.1.2	Umidade Relativa do Ar	105
3.1.3	Taxa de Fluxo	105
3.2	ETAPA 2: DESENVOLVIMENTO DO APARATO PARA MEDIÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	105
3.3	ETAPA 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .	107
3.3.1	Agregados	107
3.3.2	Dióxido de Titânio.....	108
3.3.3	Cimento Portland.....	108
3.4	ETAPA 4: DOSAGEM E PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA (CONTROLE).....	108
3.5	ETAPA 5: CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ARGAMASSA FOTOCATALÍTICA	110
3.6	ETAPA 6: PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PPCs FOTOCATALÍTICAS.....	111
3.7	ETAPA 7: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NA DEGRADAÇÃO DOS NOx.....	113
	CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	116
4.1	ESTUDO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO.....	116
4.1.1	Radiação Ultravioleta UV-A	116

4.1.1.1	Teste de Normalidade	116
4.1.1.2	Verificação de Valores Espúrios.....	117
4.1.1.3	Menor Valor que Pode Ocorrer de Radiação Global Com 95 % de Confiança.....	117
4.1.2	Umidade Relativa do Ar.....	118
4.1.3	Taxa de Fluxo.....	120
4.1.4	Definição das Condições de Ensaio de Atividade Fotocatalítica Para Degradação dos NOx.....	120
4.2	DESENVOLVIMENTO DO APARATO PARA MEDIÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM PPCs	121
4.2.1	Aparato Para Medição da Atividade Fotocatalítica Em PPCs	121
4.2.1.1	Sistema de Gases	122
4.2.1.2	Célula do Fotoreator	122
4.2.1.3	Sistema de Análise e Aquisição de dados.....	124
4.2.1.4	Calibração da Radiação UV-A.....	124
4.2.2	Procedimento de Ensaio	127
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	128
4.3.1	Agregado Mineral.....	128
4.3.2	Dióxido de Titânio (TiO₂).....	130
4.3.3	Cimento.....	133
4.4	DOSAGEM E PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA (CONTROLE).....	134
4.4.1	Dosagem.....	134
4.4.2	Produção das PPCs de Referência.....	138
4.5	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ARGAMASSA FOTOCATALÍTICA.....	139

4.6	PRODUÇÃO DAS PEÇAS FOTOCATALÍTICAS.....	140
4.7	ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x).....	145
4.7.1	Considerações Iniciais.....	145
4.7.2	Resultados do Ensaio de Degradação dos NO_x	146
4.7.3	Ensaio de Mancha de Areia.....	152
4.7.4	Influência das Condições Ambientais na Fotocatálise ..	155
4.8	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NA DEGRADAÇÃO DOS NO_x	156
4.8.1	Considerações Iniciais.....	156
4.8.2	Resultados da Variação das Condições Ambientais.....	158
4.9	APLICAÇÃO DOS RESULTADOS	168
4.9.1	Aplicação Hipotética	173
	CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	175
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	178
	ANEXOS	192

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar causada pelo desenvolvimento urbano rápido se tornou uma grande preocupação em todo planeta, originando uma série de programas e regulamentos a serem implementados para reduzi-la.

Dentre as substâncias causadoras da poluição atmosférica, se destacam como resultado da combustão em centrais elétricas, automóveis, caminhões e ônibus, o monóxido de nitrogênio (NO). Durante o processo de combustão, temperaturas altas ativam a reação entre o nitrogênio (N₂) e o oxigênio (O₂) provenientes do ambiente, formando o NO como um dos subprodutos gasosos. Uma vez na atmosfera, o monóxido de nitrogênio (NO) é oxidado gradualmente para dióxido de nitrogênio (NO₂) (FREEDMAN, 1995).

O aumento da emissão de gases como os óxidos de nitrogênio (NO_x) pode causar chuva ácida, ozônio ao nível do solo (troposférico) além de contribuir com o aquecimento global. Ressalta-se também que o NO_x na atmosfera é de grande preocupação, pois a exposição em longo prazo pode causar agravos à saúde humana. Este problema se intensifica nas grandes metrópoles onde se tem grande concentração destes gases (LEITE *et al.*, 2008).

No Estado de São Paulo conforme Prodesp (2009), a deterioração da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é decorrente das emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e da frota registrada de aproximadamente 9,7 milhões de veículos. De acordo com as estimativas de 2009, essas fontes de poluição são responsáveis pela emissão para a atmosfera de 376,3 mil t/ano de NO_x. Desse total, os veículos são responsáveis por 96 % das emissões. A estimativa de emissão por tipo de fonte é mostrada na Figura 1.1 (CETESB, 2009).

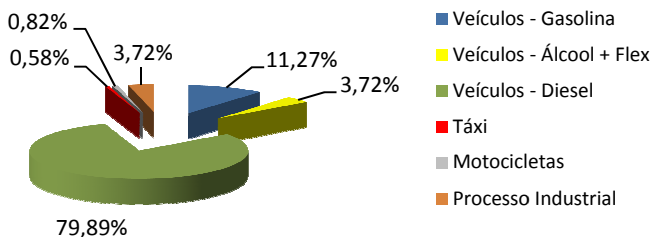


Figura 1.1 – Emissão de NO_x na RMSP Por Tipo de Fonte (CETESB, 2009).

De acordo com Cetesb (2009), o último relatório anual da qualidade do ar no Estado de São Paulo, mostra que o ozônio é o poluente que mais ultrapassou os padrões de qualidade do ar ($320 \mu\text{g}/\text{m}^3$) em 2009. Foi monitorado em 32 estações automáticas distribuídas em 11 Unidades de Gerenciamento dos Recursos Hídricos - UGRHIs.

A Figura 1.2 apresenta o número de dias com ultrapassagem de ozônio para a RMSP. Apesar do aumento do número de dias em 2009 em relação a 2008, não há uma tendência definida para este poluente.

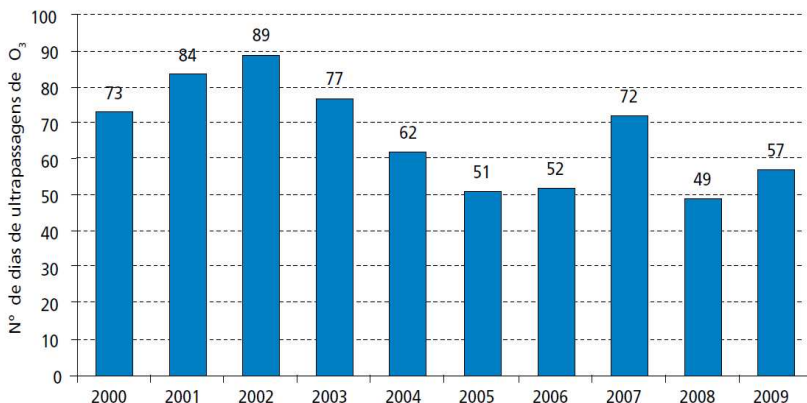


Figura 1.2 – Número de Ultrapassagens do Padrão do Ozônio na RMSP (CETESB, 2009).

De forma simplificada, a RMSP apresenta alto potencial de formação de ozônio, uma vez que há grande emissão de precursores (NO_x),

principalmente de origem veicular.

Para Cetesb (2009), como as variações nas emissões são pequenas de ano para ano, a ocorrência de maior ou menor número de episódios em determinados anos reflete principalmente as variações nas condições meteorológicas. Ou seja, anos em que há mais dias quentes e ensolarados, principalmente, nos meses de transição entre inverno e verão, podem influenciar de forma decisiva na frequência de ocorrência de episódios, já que o ozônio troposférico é formado pela reação dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (NOx) presentes no ar, sob ação da radiação solar.

Para Bergin *et al.* (1998), estudos têm mostrado que em muitas áreas do mundo o padrão de qualidade de ar com relação ao ozônio não pode ser alcançado sem uma significativa redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis (COVs).

Atualmente um dos métodos mais estudados para o combate da poluição do ar em grandes cidades (Omia, Bruxelas, Antwerpia, Paris, Bergamo, Hong Kong, entre outras) é a oxidação fotocatalítica avançada que utiliza semicondutores. Pode-se citar como semicondutores inorgânicos o dióxido de titânio (TiO₂), o óxido de zinco (ZnO), o sulfeto de cádmio (CdS), entre outros (CHEN e POON, 2009).

Estudos demonstram (HUSKEN *et al.*, 2009; BEELDENS, 2008) que a incorporação de dióxido de titânio (TiO₂) em argamassas usadas na superfície de peças pré-moldadas de concreto (PPC) para pavimentação, é uma tecnologia promissora para a fotodegradação dos óxidos de nitrogênio (NOx), contribuindo para redução da poluição ambiental.

O princípio de funcionamento do processo de degradação é baseado nas propriedades do semicondutor (ex. TiO₂). Elétrons são transferidos a partir da banda de valência para a banda de condução por fótons do espectro solar (faixa UV-A). A absorção dessa energia (fótons) cria buracos de elétrons que são responsáveis pela formação de radicais hidroxilas (•OH) no semicondutor. Estes radicais formados atuam como um oxidante forte, degradando compostos orgânicos e inorgânicos. No caso dos óxidos de nitrogênio estes são absorvidos na superfície do fotocatalisador e degradados pelos radicais hidroxilas formados (ZHAO e YANG, 2002).

O produto da reação de degradação dos óxidos de nitrogênio são íons de nitrato. Esses íons são liberados a partir da superfície do fotocatalisador como ácido nítrico fraco. A remoção dos produtos da reação na superfície, sob condições práticas, é realizada pela chuva já que estes são solubilizados (neutralizados) em meio aquoso. Deste modo, o processo de remoção inteiro do poluente é dirigido só por energia natural.

Neste contexto abordado, a pavimentação com peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas, pode ser considerada uma relevante tecnologia para contribuir com a minimização dos poluentes atmosféricos. Com sua grande diversidade de formatos, cores e modos de aplicação, os *pavers* ou PPCs apresentam grande atrativo para pavimentação de calçadas, estacionamentos, praças, áreas de lazer e ruas de baixo e médio volume de tráfego. Além de serem superfícies ótimas para aplicar materiais fotocatalíticos pela configuração relativamente plana e por facilitar a exposição à luz solar.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Produzir peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas com a incorporação de dióxido de titânio (TiO_2), para pavimentação urbana de calçadas, estacionamentos, praças, áreas de lazer, ruas de baixo e médio volume de tráfego, com a finalidade da degradação dos óxidos de nitrogênio (NO_x) presentes na atmosfera.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um aparato para analisar e quantificar a eficiência da atividade fotocatalítica das peças pré-moldadas de concreto (PPC) na degradação dos NO_x ;
- Produzir peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas para pavimentação com diferentes tipos (anatase 10-30 nm e rutilo 10x40 nm) e porcentagens (3, 6 e 10 %) de dióxido de titânio incorporado na argamassa de sua superfície;
- Avaliar a influência na degradação dos NO_x de diferentes espessuras (3, 6 e 10 mm) de argamassa fotocatalítica aplicadas

sobre as PPCs;

- Verificar a eficiência das peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas, na degradação dos óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Identificar entre os diferentes tipos de dióxido de titânio incorporados na argamassa das PPCs (anatase 10-30 nm e rutilo 10x40 nm), qual apresenta maior eficiência na degradação de NO_x; e
- Selecionar, em termos de custos e de eficiência na fotocatalise, uma PPC fotocatalítica (uma mistura de argamassa fotocatalítica produzida) para verificação da interferência das condições ambientais (umidade relativa, intensidade de radiação UV-A e taxa de fluxo) na degradação dos NO_x.

1.3 JUSTIFICATIVA

Presentemente o desequilíbrio climático e a diminuição da qualidade do ar tornou-se uma grande preocupação mundial, resultando em diversas medidas e programas ambientais com objetivo de estabelecer metas globais de redução da emissão de poluentes. Dentre estes poluentes encontram-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) gerados principalmente por fontes antrópicas.

Os óxidos de nitrogênio (NO_x), em concentrações na atmosfera acima do padrão de qualidade do ar, através de reações químicas, produzem altas concentrações de ozônio ao nível do solo ou “*smog*”, que é altamente prejudicial a saúde humana. As grandes emissões deste poluente também desempenham um papel importante na produção de chuva ácida, além de contribuir com o aquecimento global.

Atualmente, dentre os poluentes que representam maior preocupação em termos de qualidade do ar em grandes cidades, como na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é o ozônio (O₃) troposférico. De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), no ano de 2009 foram verificados 57 dias de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar para o ozônio.

O ozônio troposférico é extremamente tóxico e corrosivo. Pessoas que

freqüentemente ficam expostas a este poluente podem sofrer danos permanentes nos pulmões, infecções respiratórias e agravar condições respiratórias preexistentes, como asma, enfisema ou bronquite. O ozônio também pode causar dor no peito, tosse, irritação na garganta ou congestão. Além de efeitos na saúde humana, o ozônio ao nível do solo também é prejudicial a plantas e animais, comprometendo os ecossistemas e levando à diminuição das colheitas e dos rendimentos das florestas, tornando as árvores mais suscetíveis a doenças, pragas e condições meteorológicas rigorosas. Nos Estados Unidos, por exemplo, o ozônio troposférico é responsável por uma redução anual de US\$ 500 milhões na produção agrícola (WEST, 2005).

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE PESQUISA

O trabalho foi estruturado para abranger os seguintes capítulos:

Capítulo 1 - Introdução

Introduz o tema estudado, circunscreve o assunto da pesquisa, fixa o objetivo geral do estudo e o modo de alcançá-lo através dos objetivos específicos delimitados. Neste capítulo ainda é abordada a relevância do trabalho.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Este capítulo objetiva demonstrar as preocupações relativas ao tema, assim como, revisar a literatura, apontando as lacunas percebidas na bibliografia consultada, as discordâncias existentes e outros pontos que mereçam aprofundamento ou permitam novas propostas. Desta maneira, o capítulo está dividido em seis sub-capítulos.

No **sub-capítulo 2.1** é desenvolvido o conceito de atmosfera, sua constituição e principais gases poluentes. Neste sentido, o sub-capítulo busca apresentar os principais efeitos das altas concentrações (acima do padrão) dos óxidos de nitrogênio (NOx) para a saúde humana e no desequilíbrio climático global. Ainda é abordada a preocupação mundial com as emissões e os principais programas e movimentos direcionados às melhorias das condições ambientais.

O **sub-capítulo 2.2** trata dos processos oxidativos avançados (POA), com ênfase nas reações fotocatalíticas heterogêneas, realizadas através de semicondutores e radiação ultravioleta (UV).

Com o objetivo de explorar o semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) o **sub-capítulo 2.3** apresenta as principais matérias-primas e métodos de produção do semicondutor dióxido de titânio (TiO_2), assim como suas principais aplicações em atividades fotocatalíticas.

O **sub-capítulo 2.4** descreve sobre pavimentos com peças pré-moldadas de concreto (PPC) (intertravados), desde a constituição de sua estrutura até a produção das PPCs. Neste âmbito são relatados métodos de dosagem e ensaios brasileiros normatizados para as PPCs (*pavers*).

O **sub-capítulo 2.5** é direcionado ao estudo do processo de fotocatalise em PPCs para pavimentação. Neste ainda é abordado a metodologia para quantificar a efetividade da fotocatalise na degradação de NO_x com PPCs. Neste contexto são explorados em estudos já desenvolvidos, os principais resultados e interferências das condições ambientais (umidade, luminosidade e fluxo dos gases) na fotocatalise de PPCs para pavimentação.

No **sub-capítulo 2.6** é feita uma síntese geral das principais diretrizes consideradas importantes para o desenvolvimento da pesquisa.

Capítulo 3 – Metodologia da Pesquisa

Este capítulo define e descreve a metodologia utilizada para atingir os objetivos propostos pelo trabalho, estruturando todo o programa experimental que será desenvolvido.

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados

No capítulo 4 são apresentados e interpretados os resultados do programa experimental. Dessa forma, são realizadas algumas conclusões síntese com ênfase nos objetivos da pesquisa.

Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações

Por último o capítulo 5 traz a exposição das conclusões e a perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

2.1.1 Introdução

Nas últimas décadas o aumento e a concentração da população humana nas grandes metrópoles têm gerado efeitos positivos, como o progresso econômico e tecnológico. Contudo, esses benefícios provocaram uma série de conseqüências ambientais desfavoráveis que resultam na contaminação do ar por uma variedade de poluentes, originados de fontes estacionárias e móveis, principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis.

Conforme Amaral e Piubeli (2003), poluente do ar é qualquer substância que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo à saúde humana, inconveniente ao bem público, danoso aos materiais, fauna e à flora ou prejudicial à segurança.

Para Almeida (1999), a poluição atmosférica inclui todo tipo de atividade, fenômeno e substância que contribua para a deterioração da qualidade natural da atmosfera, causando males aos seres humanos e ao meio ambiente.

2.1.2 Atmosfera

Atmosfera é a denominação dada à camada invisível de gases que envolvem a Terra, sendo constituída principalmente por nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2). Ela é composta por cinco camadas concêntricas (Figura 2.1), respectivamente denominadas de: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (DIAS *et al.*, 2007).

- **Troposfera:** É a camada da atmosfera em que vivemos e respiramos. Ela possui uma altitude média de 11 km, sendo a camada atmosférica mais delgada. É nesta camada que ocorrem os fenômenos climáticos (chuvas, formação de nuvens, relâmpagos). É também na troposfera que ocorre a poluição do ar. As temperaturas nesta camada podem variar de 40 °C até -56 °C;
- **Estratosfera:** Esta camada ocupa uma faixa que vai do fim da

troposfera até 50 km acima do solo. Sua temperatura aumenta à medida que aumenta a altura (de $-56\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$). Na estratosfera localiza-se a camada de ozônio;

- **Mesosfera:** Esta camada tem início no final da estratosfera e vai até 85 km acima do solo. A temperatura na mesosfera varia entre $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $-92\text{ }^{\circ}\text{C}$. A temperatura é extremamente fria, pois não há gases ou nuvens capazes de absorver a energia solar;
- **Termosfera:** Após a mesopausa (zona de transição entre a mesosfera e a termosfera), mas sem limite superior definido, está a termosfera. Sua temperatura é inicialmente constante, mas depois cresce de forma rápida com a altitude. Esse aumento se deve à absorção de radiação de ondas curtas ($\lambda \sim 200\text{ nm}$) por elementos iônicos e atômicos. A temperatura pode chegar a cerca de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$; e
- **Exosfera:** É a camada que antecede o espaço sideral. É formada basicamente por gás hélio e hidrogênio. Na exosfera ocorre o fenômeno da aurora boreal e também permanecem os satélites de transmissão de informações e telescópios espaciais.

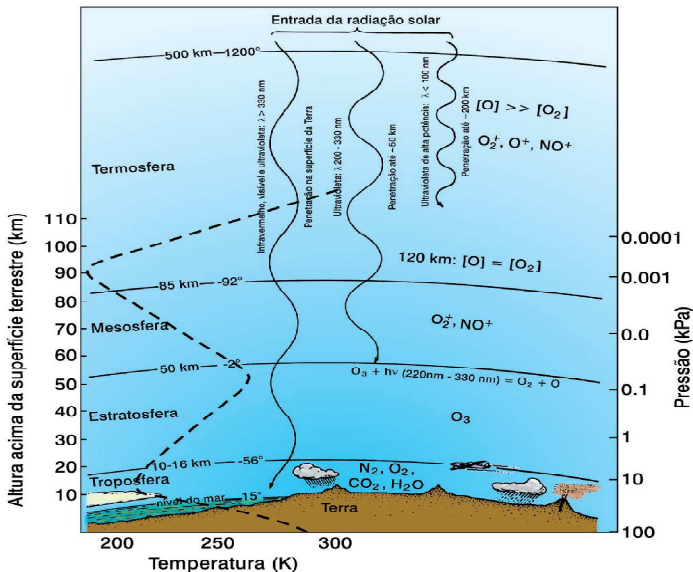


Figura 2.1 – Camadas da Atmosfera Terrestre (MOZETO, 2001).

A atmosfera exerce um papel fundamental na manutenção da temperatura e da vida na Terra. Ao nível do mar, é constituída de 78 % de nitrogênio (N_2), 21 % de oxigênio (O_2) e apenas 1% de outros gases, além de poeira. A Tabela 2.1 mostra os percentuais volumétricos dos principais componentes do ar seco.

Tabela 2.1 – Composição Química da Atmosfera

Gás	% em Volume
Argônio (Ar)	0,93
Criptônio (Kr)	0,0001
Dióxido de Carbono (CO_2)	0,036
Hélio (He)	0,0005
Hidrogênio (H_2)	0,00005
Neônio (Ne)	0,0018
Nitrogênio (N_2)	78,08
Metano (CH_4)	0,00017
Óxido Nitroso (N_2O)	0,00003
Oxigênio (O_2)	20,95
Ozônio (O_3)	0,000004
Xenônio (Xe)	0,000001

(Fonte: MOZETO, 2001)

2.1.3 Principais Poluentes Atmosféricos

Os principais poluentes atmosféricos podem ser classificados em duas categorias: os poluentes primários, sendo aqueles diretamente emitidos pelas fontes de poluição, e os poluentes secundários, formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e os constituintes naturais da atmosfera (PEDROSO, 2007).

Segundo Lou *et al.* (1993), óxidos sulfurosos (SO_x), hidrocarbonetos (HC), partículas em suspensão (PS), monóxido de carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO_x) são os cinco principais poluentes primários na atmosfera. Estes são oriundos, principalmente, dos processos de combustão automotiva e industrial.

Para Freedman (1995), os poluentes secundários que mais se destacam são: o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o trióxido de enxofre (SO_3), os sulfatos (SO_4^{-2}), o ozônio (O_3) e o nitrato de peroxiacetila – PAN – ($CH_3 = OO_2NO_2$). Os dois últimos estão entre

os mais prejudiciais às pessoas e à vegetação porque formam radicais livres que agridem os seres vivos.

A seguir são descritos e caracterizados os principais poluentes atmosféricos, assim como os seus prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente.

2.1.3.1 Partículas em Suspensão - PS

As partículas em suspensão são sólidos finamente divididos, que podem ser caracterizadas por partículas de origem metálica e não metálica. Agentes típicos de formação das partículas em suspensão (poeira) são, por exemplo, termoelétricas, alto-fornos, siderúrgicas, indústrias de cimento e outros ramos da indústria química. Os principais problemas causados pela poeira são: alergia, problemas pulmonares, corrosão e sujeira em edificações, e diminuição da visibilidade em áreas urbanas (HARRISON, 1992).

2.1.3.2 Dióxido de Enxofre - SO₂

A emissão de dióxido de enxofre está principalmente relacionada com o uso de combustíveis de origem fóssil contendo enxofre, tanto em veículos quanto em instalações industriais. Sendo um gás altamente solúvel nas mucosas do trato aéreo superior, pode provocar irritação e aumento na produção de muco. Outro efeito relacionado ao dióxido de enxofre refere-se ao fato dele ser um dos poluentes percussores da chuva ácida e do aquecimento global (AMARAL e PIUBELI, 2003).

2.1.3.3 Monóxido de Carbono - CO

A emissão de monóxido de carbono está relacionada, principalmente, com o processo de combustão tanto em fontes móveis, quanto em fontes fixas. Os efeitos da exposição dos seres humanos ao monóxido de carbono estão associados à capacidade de transporte de oxigênio na combinação com hemoglobina do sangue, podendo trazer graves conseqüências aos seres humanos, além de contribuir diretamente com o aquecimento global (LEITE *et al.*, 2008).

2.1.3.4 Ozônio - O₃

O ozônio é um gás invisível, com cheiro marcante, altamente reativo,

que está presente na alta atmosfera e na superfície da terra. Quando presente nas altas camadas da atmosfera nos protege dos raios ultravioletas do sol; quando formado próximo ao solo, comporta-se como poluente. É o principal representante do grupo de poluentes designados genericamente por oxidantes fotoquímicos, sendo formado pela reação dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio (NO_x) presentes no ar, sob ação da radiação solar. Pode causar irritação dos olhos, redução da capacidade pulmonar, agravamento de doenças respiratórias, interferência na fotossíntese e danos às obras de arte e estruturas metálicas (ROSEIRO, 2003).

2.1.3.5 Óxidos de Nitrogênio - NO_x

Os óxidos de nitrogênio normalmente encontrados na atmosfera são o monóxido de nitrogênio, ou óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O), designados coletivamente por NO_x. Os NO_x podem ter origens de fontes naturais, como processos biológicos, ou de fontes antrópicas, como motores de combustão, fornos industriais, incineradores, indústrias de cal, de fertilizantes e as grandes queimadas. Estes gases podem provocar irritação da mucosa do nariz manifestada através de coriza e danos severos aos pulmões, semelhantes aos provocados pelo enfisema pulmonar. Além dos efeitos diretos à saúde, os óxidos de nitrogênio também estão relacionados à formação do ozônio e da chuva ácida (MANAHAN, 1994).

Negri (2002) ressalta que o NO (monóxido de nitrogênio) pode ser formado segundo três mecanismos:

- NO térmico: é o principal mecanismo de formação de NO, sendo formado devido à decomposição de nitrogênio (N₂) atmosférico com a presença de oxigênio (O₂) em chamas com altas temperaturas. A elevada temperatura presente na chama provoca dissociação do oxigênio do ar em átomos reativos, que combinam com as moléculas de nitrogênio presentes no ar. Esta reação ar-combustível é importante em temperaturas acima de 1700 °C;
- NO combustível: há a combinação do nitrogênio (N₂) presente no combustível com o oxigênio (O₂) do ar em temperaturas moderadas sendo diretamente dependente do excesso de ar. Portanto, o NO combustível aumenta com a quantidade de

nitrogênio (N_2) presente no combustível e com excesso de ar; e

- NO ativo ou "prompt" (rápidos): formado a partir de mecanismos diferentes dos dois anteriores, a partir de reações de radicais derivados de hidrocarbonetos presentes na chama de combustíveis.

2.1.4 Efeitos dos Óxidos de Nitrogênio na Atmosfera

As altas concentrações de óxidos de nitrogênio (NO_x), além de causarem danos à saúde humana, são responsáveis também pela formação da chuva ácida, do ozônio (O_3) ao nível do solo e na contribuição do aquecimento global.

2.1.4.1 Chuva Ácida

Quando presentes na atmosfera, os óxidos de nitrogênio (NO_x) são oxidados produzindo ácido nítrico, um dos componentes da chuva ácida. A meia vida dos óxidos de nitrogênio (NO_x) na atmosfera é de 6 a 10 dias, com grandes variações de concentração.

Para Bona (1994) e Ferenbaugh (1976), a chuva ácida refere-se à deposição úmida de constituintes ácidos presentes na atmosfera, os quais se dissolvem nas nuvens e nas gotas de chuva para formar uma solução com pH inferior a 5,6. Esta deposição ácida é causada principalmente pelas emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

Segundo o *Worldwide Fund for Nature* (WWF), cerca de 35 % dos ecossistemas europeus já estão seriamente alterados e cerca de 50 % das florestas da Alemanha e da Holanda estão destruídas pela acidez da chuva. Na costa do Atlântico Norte, a água do mar está entre 10 % e 30 % mais ácida que nos últimos vinte anos.

Nesta mesma perspectiva, Machado (2007), ressalta que em Cubatão, São Paulo, as chuvas ácidas contribuem para a destruição da Mata Atlântica e escorregamento de encostas. Monumentos históricos também estão sendo corroídos: a Acrópole, em Atenas; o Coliseu, em Roma; o Taj Mahal, na Índia; as catedrais de Notre Dame, em Paris e de Colônia, na Alemanha.

2.1.4.2 Formação do Ozônio Troposférico

Negri (2002), destaca que a presença de óxidos de nitrogênio (NOx) na atmosfera e hidrocarbonetos não reativos (não metanos) sob luz solar, poderão formar compostos fotoquímicos, em particular o ozônio no nível do solo (troposférico).

Segundo Martins (2006), o ozônio (O₃) é um gás oxidante e quando presente na estratosfera tem a função benéfica de filtrar os raios ultravioletas do sol que chegam à superfície terrestre. Contudo, quando presente na troposfera, em concentrações maiores que as naturais (10-20 ppbv = partes por bilhão de volume), exercem diversos efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema.

Além disso, para o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (2001), o ozônio troposférico tem um significativo impacto na qualidade do ar e nas mudanças climáticas, uma vez que é um dos gases do efeito estufa.

O ozônio não é um poluente emitido diretamente pelas fontes, mas formado na atmosfera através da reação entre os compostos orgânicos voláteis (COVs) e óxidos de nitrogênio (NOx) em presença de luz solar. Os compostos orgânicos voláteis são emitidos através de processos evaporativos, da queima incompleta de combustíveis automotivos e em processos industriais.

A formação do ozônio (O₃) na troposfera inicia-se pela fotólise do dióxido de nitrogênio (NO₂). O produto desta reação, óxido nítrico (NO), reage rapidamente com O₃ para regenerar o NO₂. Dessa maneira, o O₃ mantém-se num estado estacionário que depende da velocidade de fotólise do NO₂ e da razão [NO₂]/[NO]. Assim, se nenhum outro processo convertesse NO em NO₂ a concentração de ozônio não aumentaria significativamente.

No entanto, na presença dos compostos orgânicos voláteis, as concentrações de ozônio aumentam, uma vez que NO é convertido a NO₂ via formação de radicais. A velocidade de formação do ozônio depende da quantidade e da reatividade de cada um desses compostos (CETESB, 2000).

Para Bergin *et al.* (1998), estudos têm mostrado que em muitas áreas do

mundo o padrão de qualidade de ar com relação ao ozônio não pode ser alcançado sem uma significativa redução das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs).

Cidades americanas como Los Angeles, Denver e Phoenix têm tido problemas com tais reações fotoquímicas. A única forma de solução é reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de hidrocarbonetos. Os NO_x podem viajar longas distâncias, contribuindo para a formação de ozônio e depósitos ácidos longe do ponto de origem da emissão (NEGRI, 2002).

Em diversas regiões da China tem sido observada uma tendência de aumento das concentrações de ozônio, tornando este poluente o mais sério problema de poluição do ar na região. Comumente são observadas concentrações da ordem de 200 ppbv, principalmente no verão e outono (CHANG *et al.*, 2005).

Conforme o relatório da *European Environment Agency* (EEA) (2006), monitoramentos realizados em 2005 no continente europeu registraram a ocorrência de altos níveis de ozônio, com ultrapassagens do padrão (180 µg/m³) de qualidade do ar em várias localidades, principalmente no sul da Europa.

De acordo com os monitoramentos da CETESB (2009), na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), o ozônio ultrapassa freqüentemente o padrão de qualidade do ar, destacando-se atualmente, como o poluente com maior número de ultrapassagens do padrão.

2.1.4.3 Aquecimento Global

Pode-se definir, em termos mais genéricos, que o aquecimento global é o aumento do efeito estufa pela ação humana. O efeito estufa (aquecimento da atmosfera terrestre em razão de gases que retém os raios infravermelhos da luz solar) é um fenômeno natural que mantém a temperatura média do planeta próxima de 15 °C. Sem este efeito, a maior parte do calor escaparia para o espaço fazendo com que a temperatura média estivesse em torno de -15 °C (CORTEZ, 2004).

Os gases do efeito estufa (GEE) são assim chamados porque permitem que a luz solar atravesse a atmosfera e impedem que o calor escape para o espaço, da mesma forma que uma estufa. A capacidade de impedir a

dispersão do calor depende da concentração destes gases. Logo, quanto maior a sua concentração, maior o aquecimento.

Os principais gases do efeito estufa são: o vapor da água (H_2O)², o ozônio (O_3), o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), clorofluorcarbonos (CFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs) e perfluorcarbonetos. Eles têm um papel decisivo nas trocas energéticas entre o planeta e o meio ambiente (GUESNERIE, 2003 *apud* COSTA, 2005).

Contribuindo com 8 % para o aquecimento global, o ozônio (O_3) é um gás formado na baixa atmosfera, sob estímulo do sol, a partir de óxidos de nitrogênio (NO_x) e hidrocarbonetos produzidos principalmente por usinas termoelétricas, pelos veículos, pelo uso de solventes e pelas queimadas.

Além desses gases que contribuem com o aquecimento global de forma direta, diversos outros gases possuem influência nas reações químicas que ocorrem na troposfera, colaborando de forma indireta com o efeito estufa. Para o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) (2004), entre estes gases pode-se destacar o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos orgânicos voláteis não metânicos (NMVOC).

Com base nos estudos desenvolvidos pelo *Intergovernmental Panel On Climate Change* (IPCC) (2007), o efeito estufa é responsável pelo derretimento das camadas de gelo polar, aumento do volume dos oceanos, inundações, estiagem, aumento do número e intensidade de furacões, tempestades, desertificações e do fenômeno El Niño.

Segundo o relatório de Stern (2006), as mudanças climáticas podem causar a maior recessão global desde a Grande Depressão. Conforme o documento, o aquecimento global poderá custar à economia mundial até 20 % do Produto Interno Bruto (PIB) anual do planeta nas próximas décadas, se não forem tomadas medidas urgentes para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa. Stern (2006) diz: “Implementar e adotar ações de redução destas emissões poderá custar até 1 % do PIB global, mas os custos da não ação deverão ser ainda maiores”.

2.1.5 Preocupação Mundial Com as Emissões de Gases

A Conferência de Estocolmo na Suécia em 1972 iniciou um período de maior efervescência do movimento direcionado às melhorias ambientais. Neste contexto, deu-se início a uma série de conferências internacionais que tinham o intuito principal de criar um tratado mundial para enfrentar o problema das mudanças climáticas e, principalmente, das emissões de gases de efeito estufa (CQNUMC, 2004 *apud* GODOY e PAMPLONA, 2007).

Nesta perspectiva, outro tratado de grande importância foi a Convenção de Viena para a proteção da camada de ozônio, assinada em 1985. Seu propósito foi de proibir o uso dos clorofluorcarbonetos (CFCs) que destroem o ozônio na atmosfera. Logo, em setembro de 1987, é assinado o Protocolo de Montreal para controle dos CFCs (BIATO, 2004).

Inserido neste paradigma alarmante da possibilidade de alterações do clima na Terra, em 1988, ascenderam-se as preocupações em relação ao clima, principalmente quanto aos prováveis efeitos a serem causados. A mudança climática ingressou no debate político internacional, inicialmente com o Programa Ambiental das Nações Unidas (PNUMA) e a Secretaria Meteorológica Mundial, que fundaram o IPCC. O IPCC foi criado com o objetivo de analisar e publicar a cada cinco anos, um relatório acerca dos aspectos científicos da alteração climática, bem como, dos efeitos gerados ao ambiente global e das estratégias de respostas dos Estados (SOARES, 2003 *apud* GULARTE e OLIVEIRA, 2007).

Constatando que o progresso em matéria ambiental fora insignificante nos vinte anos que se seguiram à Conferência de Estocolmo, a Assembléia Geral da Organização das Nações Unidas (ONU) decidiu pela convocação de uma nova conferência, desta vez no Rio de Janeiro, a ECO-92. Nesta ocorreram a aprovação do texto da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança Climática. A Convenção estabelecia que os países devessem adotar políticas e medidas de mitigação capazes de fazer com que seus níveis de emissão antrópica de GEE retornassem aos níveis de 1990 (MACHADO *et al.*, 2006).

Entretanto, a convenção não quantificou de modo rigoroso os níveis de emissões a serem alcançados, porque o conhecimento científico da época não permitia tal precisão. Recomendou, entretanto, que esses

níveis, sejam quais fossem, deveriam ser alcançados em um período de tempo que permitisse aos ecossistemas se adaptar naturalmente às mudanças climáticas, de modo a não haver ameaça à produção de alimentos e ao desenvolvimento econômico sustentável (BIATO, 2004).

Como este compromisso assumido pelos países não foi honrado, inclusive em alguns países ocorreu um crescimento das emissões de CO₂, ficou para ser definido na 3ª Conferência das Partes (COP 3), realizado em Kyoto, no Japão, um protocolo ou outro instrumento legal, com metas quantitativas de redução dos GEE (MAY *et al.*, 2003).

Assinado no Japão em 1997, o Protocolo de Kyoto é um desdobramento da Convenção sobre Mudanças Climáticas da ONU assinada na Rio92. Representantes de 189 países se reuniram na cidade japonesa para elaborar uma carta de compromissos com o objetivo de diminuir as emissões dos gases causadores do efeito estufa. Ele prevê o comprometimento, até 2012, da redução de pelo menos 5,2 % das emissões totais de gases que causam o Efeito Estufa por parte dos países desenvolvidos, em relação aos índices de 1990 (CAVALCANTI *et al.*, 2008).

Em busca de um comprometimento maior dos grandes poluidores mundiais com a redução das emissões, foi realizada de 7 a 18 de dezembro de 2009, em Copenhague na Dinamarca a 15ª Conferência das Partes (COP-15). Contudo, não se chegou a um consenso para estabelecer metas mais rígidas para a redução da emissão de gases estufa. Entretanto, estabeleceu-se a criação de um fundo emergencial global para financiar medidas contra as mudanças climáticas, com doações na ordem de US\$ 25,2 bi, contribuindo majoritariamente EUA, União Européia e Japão (CHAVES, 2009).

2.2 FOTOCATÁLISE

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Para Higarashi *et al.*, (2000 *apud* HASSEMER, 2006), os processos de oxidação avançada têm-se destacado nos últimos anos como uma tecnologia alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem desses processos reside no fato do contaminante não ser simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas.

Os processos oxidativos avançados (POA) são definidos como aqueles capazes de gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) em quantidades suficientes para degradar compostos poluentes. Esses processos podem ser homogêneos ou heterogêneos, e utilizar ou não a radiação UV. Alguns exemplos de POA podem ser citados: oxidação catalítica utilizando semicondutores, por exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2); reações de Fenton e foto-Fenton; processos envolvendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3): ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$). (GIROTO, 2007; DEZOTTI, 1998; RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Conforme Higarashi *et al.* (2000), nos sistemas homogêneos a reação fotoquímica ocorre numa fase única. Utilizam-se como reagentes oxidantes: ozônio, peróxido de hidrogênio, ou a sua mistura, ou ainda o reagente de Fenton como geradores de radicais, na presença ou ausência de irradiação luminosa. A Tabela 2.2 lista os sistemas fotoquímicos homogêneos e heterogêneos utilizados nos POA.

Tabela 2.2 – Sistemas de Fotocatálise Homogênea e Heterogênea

Homogêneos		Heterogêneos	
Com Radiação	Sem Radiação	Com Radiação	Sem Radiação
O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ VUV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ O_3/OH^- $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	Catalisador/UV Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton

(Fonte: HIGARASHI *et al.*, 2000)

A geração dos radicais é o passo fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (MUNTER, 2001; DEZOTTI, 1998). A Figura 2.2 apresenta algumas características do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

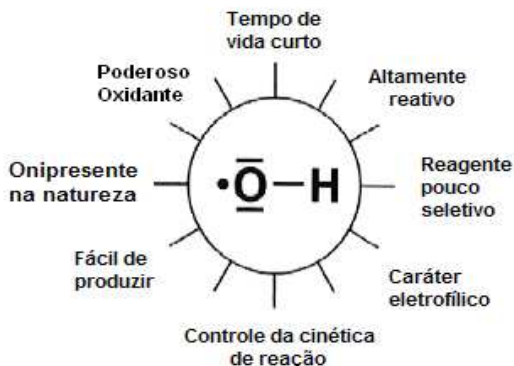


Figura 2.2 – Características do Radical Hidroxila ($\bullet OH$)
(OPPENLÄNDER, 2003 *apud* CARDEÑA, 2009).

A Tabela 2.3 lista os potenciais de redução. Observa-se que o radical hidroxila ($\bullet OH$) é um forte oxidante, perdendo para o fluoreto, superando o permanganato, o Cr (VI), o ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Por outro lado, o radical superóxido ($\bullet O_2^-$) e o radical peridroxil ($\bullet HO_2$) são agentes redutores (LIMA, 1998).

Tabela 2.3 – Potencial-Padrão de Redução

	Potencial-Padrão de Redução (v)
Fluor (F_2)	+3,06
Radical Hidroxila ($\bullet OH$)	+2,77
Oxigênio Nascente (O)	+2,42
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Permanganato (MnO_4^-)	+1,67
Hipoclorito (ClO_4^-)	+1,43
Cloro (Cl_2)	+1,36
Cr (VI)	+1,33
Oxigênio (O_2)	+1,23
Radical Peridroxil ($\bullet HO_2$)	-0,30
Radical Superóxido ($\bullet O_2^-$)	-0,33

(Fonte: DEZOTTI, 1998)

2.2.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalálise, ou seja, catálise que utiliza fótons é um processo que vem crescendo e apresentando excelentes resultados, mostrando ser uma tecnologia promissora para degradação de poluentes. A fotocatalálise heterogênea foi descoberta por Fujishima e Honda em 1972, quando realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 .

Segundo Silva (2007), a fotocatalálise heterogênea tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar e em efluentes domésticos e industriais.

A fotocatalálise heterogênea pode ser considerada uma das tecnologias de oxidação avançada para tratamentos de água e do ar. Esta tecnologia está baseada na irradiação de um catalisador sólido, geralmente um semicondutor, e pode ser realizada em vários meios: fase gasosa, fases orgânicas líquidas puras ou soluções aquosas (ALVES, 2008).

Para Zhao e Yang (2002), o princípio da fotocatalálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (por ex. TiO_2) por luz solar ou artificial. O semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de “*band gap*”. Uma representação esquemática da partícula de um semicondutor é mostrada na Figura 2.3.

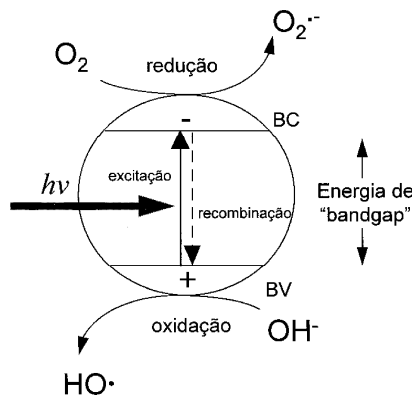


Figura 2.3 – Fotocatálise Heterogênea: Partícula do Semicondutor (LACEY e SCHIRMER, 2008).

A absorção de fótons com energia superior à energia de “*bandgap*” (quantidade mínima requerida para excitar o elétron) resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna (h^+) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 volts. Este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxilas ($\bullet OH$) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (equações de 1 a 3), os quais podem subseqüentemente oxidar contaminantes.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 4) (ROMERO *et al.*, 1999):



Estudos têm demonstrado que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies de radicais derivadas de oxigênio ($O_2\bullet^-$, $HO_2\bullet$, etc.) formadas pela captura de elétrons fotogerados (equações de 5 a 6):



Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semiconductor. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão ou também através de radiação solar (PARRA, 2001).

2.2.2.1 Catalisador

O catalisador para a fotocatalise deve apresentar características de um semiconductor. Os semicondutores são metais cristalinos sólidos cuja condutividade elétrica se situa entre a de um material condutor e um isolante.

Quanto à condutividade elétrica, os sólidos são caracterizados por: condutores, semicondutores (ex. TiO_2) e isolantes (Figura 2.4). Os semicondutores são sólidos que tem condutividade elétrica entre as dos condutores e isolantes, contendo uma descontinuidade de energia entre as bandas. Porém, os elétrons podem superá-las apresentando condutividade elétrica. Nos isolantes a descontinuidade de energia é muito grande, não ocorrendo à promoção eletrônica, enquanto nos condutores, ocorre porque os níveis de energia são contínuos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

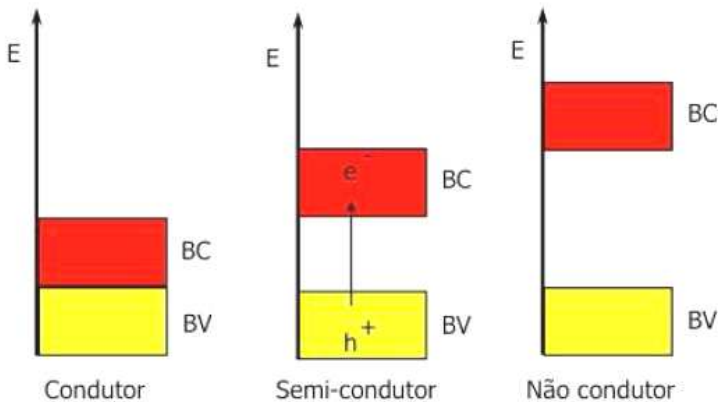


Figura 2.4 – Níveis Energéticos dos Materiais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Um semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia (preenchida) é chamada de banda de valência (BV), e a outra (mais energética) desocupada, é chamada de banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valência e de condução é conhecida como energia de “*band gap*” (E_g). Alguns semicondutores são mais comumente utilizados como sensibilizadores na fotocatalise heterogênea dentre os quais podemos citar: sulfeto de cádmio, óxido de estanho, óxido de ferro, óxido de tungstênio, óxido de zinco e dióxido de titânio (SILVA, 2007).

De acordo com Alves (2008), quanto ao fornecimento de radiação, cada semicondutor tem energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da banda de condução (BC) para a banda de valência (BV) ($E_{bandgap}$) e essa energia está associada a um comprimento de onda,

conforme apresentado na Tabela 2.4. O comprimento de onda necessário para ativar o catalisador deve ser igual ou inferior ao calculado pela equação de Planck (equação 7):

$$\lambda = \frac{h.c}{E_{bg}} \quad (7)$$

onde:

$E_{bg} = h\nu$: energia de “*band gap*” ou energia de ativação ($\text{TiO}_2 = 3,2 \text{ eV}$);

h : é a constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15} \text{ (eV.s)}$;

c : é a velocidade da luz = $2,998 \times 10^8 \text{ (m/s)}$; e

λ : é o comprimento de onda.

Tabela 2.4 – Posição das Bandas e Comprimento de Onda de Semicondutores

Semicondutor	Potencial Redução BV (V)	Potencial Redução BC (V)	Band Gap E (eV)	Band Gap λ (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	+0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

(Fonte: MORAIS, 2005)

2.2.2.2 Radiação Solar (Radiação Eletromagnética)

A radiação eletromagnética é um tipo de energia que é transmitida através do espaço sem necessidade de meio de suporte. A luz visível e o calor são as formas mais facilmente observadas e sentidas de radiação, mas ela pode ser encontrada em muitas outras formas, conforme se observa na Figura 2.5 (DORNELLES, 2008).

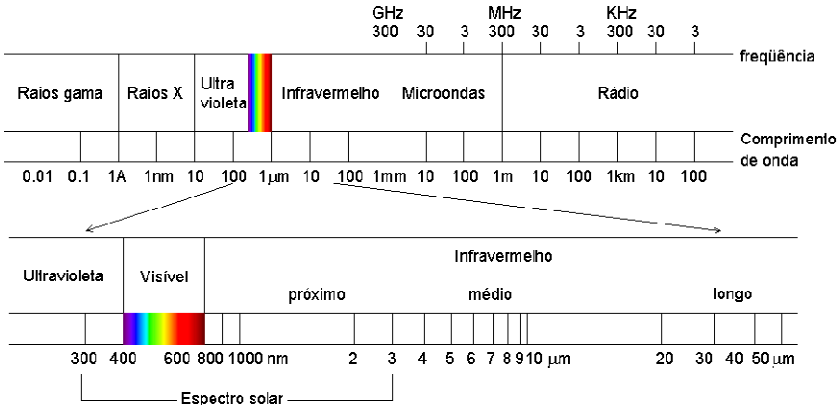


Figura 2.5 – Espectro Eletromagnético (DORNELLES, 2008).

Os limites do espectro eletromagnético se estendem desde comprimentos de onda muito curtos, associados aos raios cósmicos, até ondas de rádio de baixa frequência e grandes comprimentos de onda. A região do espectro eletromagnético entre 300 e 3000 nm é denominada de Espectro Solar e representa o conjunto de radiações geradas pelo Sol, abrangendo três regiões: ultravioleta, visível (é aquela para a qual o olho humano é sensível) e infravermelho (DORNELLES, 2008).

Segundo a *Environmental Protection Agency* (EPA) (1999), a radiação ultravioleta é produzida em grande quantidade pelo Sol, sendo emitida na faixa de 100 a 400 nm, mas é praticamente toda absorvida pela camada de ozônio. O espectro de radiação UV é dividido em quatro faixas:

- UV-A: comprimento de ondas entre 315 a 400 nm, sofrendo pouca absorção pelo ozônio (O_3) estratosférico. É a parte UV que mais atinge a biosfera;
- UV-B: comprimento de ondas entre 280 a 315 nm, fortemente absorvida pelo ozônio (O_3) estratosférico;
- UV-C: comprimento de ondas entre 200 a 280 nm, completamente absorvida pelo oxigênio (O_2) e ozônio (O_3) estratosférico e, portanto, não atinge a superfície terrestre; e
- UV-V: comprimento de ondas entre 100 a 200 nm.

De acordo com Santos (2007), pode-se dizer que o sol emite energia em, praticamente, todos os comprimentos de onda do espectro eletromagnético. De toda energia emitida, 38,5 % se concentra entre 400 e 700 nm, denominado espectro visível de energia. O restante é dividido entre radiação ultravioleta (< 400 nm) com cerca de 8,9 %, infravermelho próximo (entre 700 e 1500 nm) com 39 % e infravermelho (> 1500 nm) com 12,6 %. Menos de 1 % da radiação emitida concentram-se acima da região das microondas e ondas de rádio, e abaixo da região ultravioleta, como Raios-x e raios gama (Tabela 2.5).

Tabela 2.5 – Irradiância nas Faixas do Espectro Solar

Faixa de λ (nm)	Irradiância (W/m^2)	%
UV-C (< 280)	6,83	0,5
UV-B (280-315)	19,12	1,4
UV-A (315-400)	95,62	7,0
Luz Visível (400-700)	525,91	38,5
Infravermelho (> 700)	704,86	51,6
Outras	13,66	1,0
TOTAL	1366,0	100

(Fonte: SANTOS, 2007)

A constante solar, definida como a energia do Sol que chega a cada metro quadrado da Terra, varia dependendo da época no ciclo de 11 anos, de 1364,55 a 1367,86 W/m^2 (Figura 2.6).

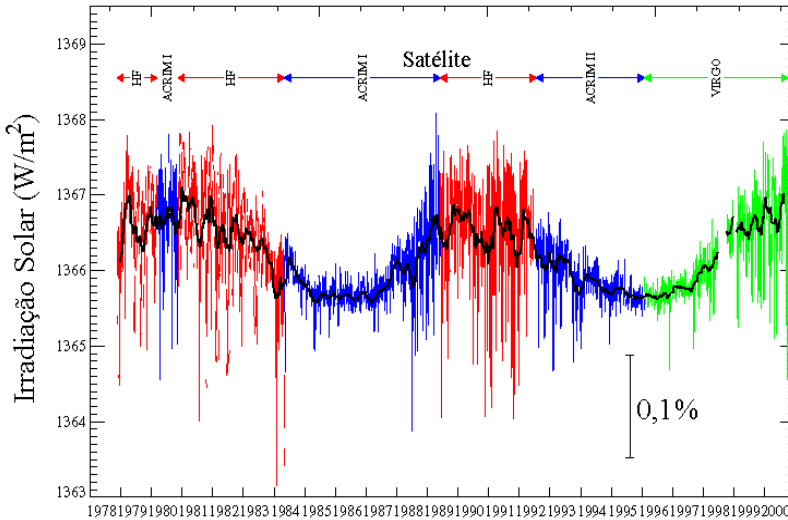


Figura 2.6 – Constante Solar (OLIVEIRA FILHO e SARAIVA, 2004).

2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

2.3.1 Generalidades

O titânio foi descoberto, em 1791, por William Gregor ao realizar experiências de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O metal titânio é pouco reativo em temperatura ambiente, mas, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refratários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, aos ácidos clorídricos e sulfúricos diluídos, a gases e soluções contendo cloro. O dióxido de titânio representa o seu estado de oxidação mais estável (BALTAR *et al.*, 2005).

Segundo Maia (2001), o titânio (Ti) é o nono elemento mais abundante da terra. Como elemento litófilo, ele tem uma forte afinidade por oxigênio, fazendo com que a maior parte do titânio na litosfera esteja na forma de óxido. As crostas oceânicas e continentais contêm em torno de 8100 ppmv (partes por milhão de volume) e 5300 ppmv de titânio, respectivamente. No campo industrial, o titânio é usado principalmente sob forma de óxido, cloreto e metal.

O dióxido de titânio (TiO_2) apresenta-se na forma de um pó ultrafino (nanopartículas), com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm. As matérias primas para sua produção são a ilmenita, o rutilo, o rutilo sintético, o leucóxeno e a anatase natural. A ilmenita é encontrada em depósitos naturais na Noruega, Rússia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos. Também pode ser encontradas em areias de fácil processamento na África do Sul, Austrália, Índia, Brasil, Malásia e Egito. A Austrália é o maior produtor do TiO_2 na forma cristalina rutilo. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos do mundo de anatase natural (CANDAL *et al.*, 2001 *apud* FERREIRA, 2005).

2.3.2 Principais Matérias Primas Para Produção do TiO_2

Dentre as principais matérias primas utilizadas para a produção do TiO_2 pode-se destacar:

- Ilmenita (FeTiO_3): é o mineral de titânio de ocorrência mais comum e abundante. Apresenta-se na cor preta, com teoricamente 53 % de TiO_2 e 47 % de FeO , podendo também conter pequenas quantidades de magnésio e manganês. É um mineral opaco de brilho sub-metálico (Figura 2.7) (MAIA, 2001).



Figura 2.7 – Minério de Ilmenita (BALTAR *et al.*, 2005).

- Rutilo (TiO_2): é um mineral escasso. Apresenta-se nas cores vermelha e castanho avermelhado a preta, cristaliza-se no sistema tetragonal e tem brilho adamantino a submetálico (Figura 2.8). É um mineral subtranslúcido, podendo ser transparente, composto quase que essencialmente de TiO_2 , podendo conter até 10 % de impurezas tais como SiO_2 , Cr_2O_3 ,

V_2O_5 , Al_2O_3 e FeO (MGUIG *et al.*, 2004).

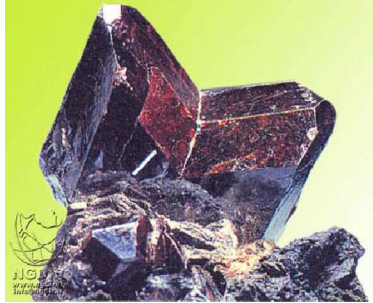


Figura 2.8 – Minério de Rutilo (LICCIULLI *et al.*, 2008).

- Anatase (TiO_2) (Figura 2.9): também é conhecida como octaedrita, sendo um produto de alteração do rutilo e da brookita. Cristaliza-se no sistema tetragonal, na coloração castanha no estado natural, contendo de 98,4 a 99,8 % de TiO_2 (MAIA, 2001).



Figura 2.9 – Minério de Anatase (LICCIULLI *et al.*, 2008).

- Perovskita ($CaTiO_3$): é um mineral isométrico, encontrado usualmente nas rochas metamórficas. Apresenta-se nas cores preta, vermelha ou amarela, contém de 38 a 58 % de TiO_2 , massa específica $4,01 \text{ g/cm}^3$, cristaliza-se no sistema ortorrômbico ou monoclínico, mas pode ocorrer no sistema pseudo-isométrico (LIM *et al.*, 2000).
- Leucoxênio: é geralmente reconhecido como um rutilo ou anatase em granulometria muito fina, ou mistura dos dois com material amorfo. É um produto de alteração, contendo

geralmente acima de 60 % de TiO_2 . Ocorre com titanita, ilmenita, perovskita ou outros minerais de titânio (MAIA, 2001).

2.3.3 Processo de Produção do Dióxido de Titânio (TiO_2)

Segundo Baltar *et al.* (2005), o dióxido de titânio é produzido nos Estados Unidos desde 1918. Os processos mais usados para obter pigmentos de titânio são a sulfatação e a cloretação, os quais usam como matérias-primas concentrados de ilmenita e de rutilo (sintético ou natural), respectivamente. Dependendo do processo empregado para a produção do dióxido de titânio e do tratamento final da superfície, o pigmento pode apresentar diferentes propriedades funcionais, como dispersão, durabilidade, opacidade e tonalidade.

2.3.3.1 Pigmentos de TiO_2 Por Sulfatação

O processo por sulfatação foi o primeiro a ser usado em escala comercial para obtenção do dióxido de titânio com base em ilmenita ou escória de titânio (um produto derivado do tratamento térmico da ilmenita). Leucoxênio e rutilo não podem ser usados nesse processo por serem insolúveis ou parcialmente solúveis.

O dióxido de titânio é produzido por meio desse processo, que consiste em reagir ilmenita (ou a escória de titânio) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) quente, resultando na formação de sulfatos de titânio, ferroso e férrico (posteriormente, reduzido a ferroso). O sulfato ferroso é removido, após o resfriamento, por centrifugação. Em seguida, a solução ácida de sulfatos de titânio é hidrolizada com soda cáustica, formando hidróxido de titânio que é precipitado, por hidrólise, filtrado e calcinado. No entanto, o interesse por esse processo tem diminuído em função de produzir pigmento de qualidade inferior para a maioria das aplicações e, também, de problemas ambientais decorrentes da grande quantidade de rejeito gerado na forma de sulfato de ferro. Cada tonelada de dióxido de titânio obtida pelo processo via sulfatação gera 7,0 toneladas de resíduos, enquanto pelo processo de cloretação a relação é de 1:1. O processo por sulfatação produz a forma de pigmento denominado anatase, sendo o tipo mais indicado para uso em indústrias de papel, cerâmica e tinta para impressão (BALTAR *et al.*, 2005).

2.3.3.2 Pigmentos de TiO_2 Por Cloretação

Conforme Lacey e Schirmer (2008), esse processo permite a obtenção de pigmentos com baixo custo. O pigmento é obtido por meio da reação do rutilo (natural ou sintético) com gás de cloro a quente, produzindo o tetracloreto de titânio (TiCl_4) volátil, que é oxidado, com ar ou oxigênio a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, para formar dióxido de titânio (TiO_2). Em seguida, o produto é calcinado para remoção de cloretos residuais. A operação é finalizada com a moagem do dióxido de titânio para o controle da distribuição granulométrica do pigmento ($0,2$ a $0,4\text{ }\mu\text{m}$) e tratamento superficial, com a finalidade de prover uma cobertura especial no produto final visando adequá-lo aos diferentes meios.

Cerca de uma tonelada de cloreto é necessária para produzir de 5 a 6 toneladas de pigmento. O consumo de cloreto depende da quantidade de ferro contido no rutilo, e a Ilmenita não pode ser usada nesse processo, devido ao seu elevado teor em ferro, o que implicaria a formação de grandes quantidades de rejeito na forma de cloreto de ferro.

Observa-se uma tendência mundial pela utilização do processo por cloretação. Atualmente, cerca de 60 % do dióxido de titânio produzido no mundo é proveniente das usinas de cloretação.

2.3.4 Dióxido de Titânio (TiO_2) Como Fotocatalisador

O dióxido de titânio é tido como o melhor fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso devido à elevada estabilidade e poder de oxidação. Entretanto, para a eliminação de poluentes inorgânicos a escolha do catalisador é mais complexa devido a fatores como solvatação, interações eletrostáticas de superfícies, etc (DOMÈNECH, 1993).

Segundo Berdahl e Akbari (2008), o uso extenso de TiO_2 na construção de materiais fotocatalíticos é atribuído as seguintes características:

- Relativamente barato, seguro, quimicamente estável;
- Atividade fotocatalítica alta, comparado com outros óxidos de metal fotocatalíticos;
- Compatível com construção tradicional de materiais, como

cimento, sem mudar qualquer desempenho original; e

- Efetivo sob irradiação solar fraca em ambiente atmosférico.

Lim *et al.* (2000), ressaltam que o dióxido de titânio (TiO_2) apresenta três estruturas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal), e brookite (ortorrômbica) (Figura 2.10). A aplicação de TiO_2 , na forma anatase como purificador de ar foi impulsionado no Japão em 1996. O tipo anatase é mais amplamente usado porque tem maior eficiência como fotocatalítico que os outros tipos de TiO_2 (MGUIG *et al.*, 2004).

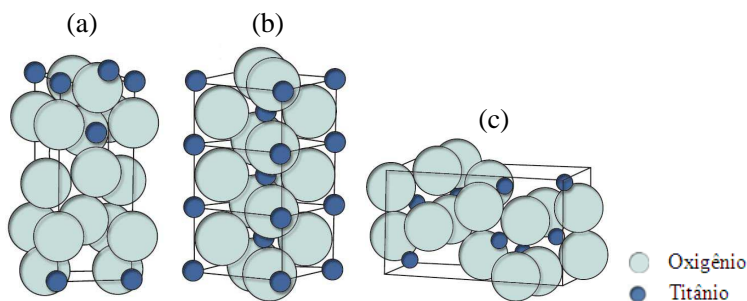


Figura 2.10 – Estrutura das Fases de TiO_2 : (a) Anatase, (b) Rutilo e (c) Brookite (SUWA *et al.*, 1984).

O rutilo é a fase termodinamicamente estável, a anatase é metaestável e a brookita é formada em condições hidrotérmicas. A mudança de fase de anatase para rutilo ocorre acima de $635\text{ }^\circ\text{C}$ e podendo ocorrer também através de moagem à temperatura ambiente (SUWA *et al.*, 1984).

Conforme Suwa *et al.* (1984), o rutilo pode absorver luz em um espectro mais amplo que a anatase. Logo, pode-se achar que o rutilo é mais ativo como fotocatalisador. Contudo, na realidade, a anatase exibe uma atividade fotocatalítica maior. Uma das razões para esta diferença é que a banda de condução da anatase é mais negativa que a do rutilo e, por isso, o poder redutor da anatase é superior ao do rutilo. Devido a esta diferença na posição da banda de condução, a anatase exibe em geral uma maior atividade fotocatalítica que o rutilo.

A energia “*band gap*” da forma anatase é de $3,23\text{ eV}$ (384 nm) e na forma rutilo é de $3,02\text{ eV}$ (411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e

probabilidade na forma rutilo, e tem sido considerada como a causa principal para explicar a maior atividade fotocatalítica da forma anatase (LITTER, 1999).

Neste mesmo sentido Hermann (1999), ressalta que a fase anatase também apresenta maior rendimento quântico, pois é formada a temperaturas menores que 600 °C, o que favorece a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos na superfície. A atividade do catalisador é relacionada com seu rendimento quântico; essa medida é a quantidade de moles de produto formado por mol de fóton emitido.

Para Gálvez *et al.* (2001), um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna.

A atividade de um catalisador é influenciada por diversos fatores tais como: morfologia do cristal, área superficial da partícula, capacidade de adsorção e prevenção da recombinação dos pares elétron/lacuna. Dentre as estratégias para melhorar a atividade fotocatalítica do TiO₂ estão a modificação da superfície específica e a dopagem com íons metálicos e substâncias capazes de transferir carga ao semicondutor (CANDAL *et al.*, 2001 *apud* FERREIRA, 2005).

Em suma, as características que afetam a atividade fotocatalítica são: a área específica da superfície; a fase cristalina; os defeitos da superfície; a presença de dopantes e impurezas, o tamanho das partículas agregadas e a recombinação dos pares elétron/lacuna.

2.3.5 Aplicações do Dióxido de Titânio (TiO₂) Como Fotocatalisador

As propriedades fotocatalíticas do semicondutor dióxido de titânio (TiO₂) vêm sendo empregada em diversas áreas, desde o tratamento de água, ar, produção de energia até em aplicações na saúde. As diversas aplicações que incluem o TiO₂ como fotocatalisador estão resumidas na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Aplicações do Dióxido de Titânio

Aplicação Geral	Aplicação Específica	Tipo de TiO₂	Autor
Tratamento de Água	Fotodegradação de Corantes da Indústria Têxtil	Degussa P-25 (70 % anatase, 30 % rutilo).	MACEDO <i>et al.</i> (2006)
		Tronox A-K-1 (anatase 97 %); Tronox TR-HP-2 (rutilo 99,7 %).	PEKAKIS <i>et al.</i> (2006)
	Desinfecção Bactericida da Água	P-25 (anatase 70 %, 30 % rutilo); Tronox HP-2 (100 % rutilo); Millennium PC 500 (anatase 100 %).	LYDAKIS-SIMANTIRIS <i>et al.</i> (2009)
		Anatase	ZHANG <i>et al.</i> (2009)
		Membrana de TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (anatase 100 %).	CHOI <i>et al.</i> (2007)
		Degussa P-25 (anatase 70 %, 30 % rutilo); Mistura de 87 % de TiO ₂ e 13 % Carbono Ativado.	ARAÑA <i>et al.</i> (2002)
	Tratamento de Água Contaminada Com Azeite de Oliva	Degussa P-25 (anatase 70 %, 30 % rutilo).	EL HAJJOUJI <i>et al.</i> (2008)
	Degradação de Agrotóxicos	Anatase.	RYU <i>et al.</i> (2002)

Cont. Tabela 2.6 – Aplicações do Dióxido de Titânio

Aplicação Geral	Aplicação Específica	Tipo de TiO ₂	Autor
Limpeza do Ar	Limpeza do Ar Em Interiores	Anatase.	YU <i>et al.</i> (2006)
		Anatase.	ZHAO e YANG (2003)
		Degussa P-25.	AO e LEE (2005)
		Degussa P-25.	AO <i>et al.</i> (2003)
	Argamassa Fotocatalítica Para Purificação do Ar	Degussa P-25.	CHING <i>et al.</i> (2004)
		Anatase.	BEELDENS (2008)
		Anatase.	HÜSKEN <i>et al.</i> (2009)
		Degussa P-25; Anatase; Rutilo.	POON e CHEUNG (2007)
	Anatase, rutilo e brookite.	CHEN e POON (2009)	
Superfícies Auto-Limpantes	Paredes Exteriores, Acessórios de Banheiros e Cozinhas, Superfícies Plásticas	Anatase e rutilo.	FUJISHIMA <i>et al.</i> (2000)
Superfícies Auto-Esterilizantes	Hospitais	Anatase e rutilo.	FUJISHIMA <i>et al.</i> (2000)
Tratamento Antitumoral	Terapia Contra o Câncer	Anatase e rutilo.	FUJISHIMA <i>et al.</i> (2000)
Energia Solar	Eletrodo de Células Fotovoltaicas	Anatase e rutilo.	GRÄTZEL, (2001) <i>apud</i> FILHO, (2006)
Produção de Hidrogênio	Decomposição da Água	Anatase e rutilo.	MATSUOKA <i>et al.</i> , (2007) e NI <i>et al.</i> , (2007).

2.4 PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO (PPC) PARA PAVIMENTAÇÃO

2.4.1 Introdução

A fabricação de peças pré-moldadas de concreto tem ganhado progressivo espaço como solução para a pavimentação de áreas urbanas. Isto se deve não só pelo aumento dos esforços de empresas e entidades do setor em incentivar sua utilização, mas também pelas vantagens técnicas inerentes ao sistema. Estas peças para pavimentação, também podem ser chamadas de *pavers* ou pavimentos intertravados de concreto (Figura 2.11) (PAGNUSSAT, 2004).



Figura 2.11 – Pavimento Intertravado em Miami, Estados Unidos (ABCP, 2001 *apud* FIORITI, 2007).

De acordo com Hood (2006), podem-se citar diversas vantagens nos processos de produção, construção, manutenção e custo dos pavimentos intertravados, entre elas destacam-se:

- Fabricação industrializada em série através de processos mecânicos e automáticos, garantindo um custo competitivo, uniformidade de dimensões e uma qualidade elevada;
- Menos consumo de energia no processo de fabricação, principalmente se comparado aos pavimentos asfálticos;
- Elevada resistência à compressão, abrasão e agentes agressivos (dependendo do teor de cimento);
- Apresenta uma menor absorção da luz solar, apresentando

superfície mais fria que o pavimento asfáltico;

- Peças em paletes facilitando manuseio e transporte;
- Variedade de cores, diversidade de formas e texturas, múltiplas disposições em planta, adaptando-se a quaisquer necessidades;
- Pode ser aplicado em diversos locais como: portos, aeroportos, calçadas, residências, praças, parques e jardins, áreas industriais, estacionamentos, terminais de cargas, vias urbanas, oficinas, terminais de transportes coletivos (dependendo do teor de cimento); e
- Possui maior reflexão da luz artificial, reduzindo assim a iluminação pública.

Na África do Sul, desde os anos 1980 a utilização do pavimento intertravado vem ganhando espaço em avenidas e corredores de tráfego urbanos. A partir dos anos 1990, o país iniciou programas de pavimentação de rodovias com *pavers* de concreto financiado pelo Banco de Desenvolvimento do Sul da África (BDSA). Entre essas obras, pode-se citar (MADRID, 2004 *apud* FIORITI, 2007):

- Rodovia Principal 127, Boston – Impedele, em Kwazulu Natal, com 12 km de extensão;
- Rodovia em Beñabela, Warmbaths, com 14 km;
- Nova rodovia para Wadela; e
- Nova rodovia em projeto, no norte do país, com mais de 20 km.

Além dessas, pode-se citar a estrada que liga várias cidades ao centro industrial de Phuthditijhaba, em Qwa Qwa, África do Sul (Figura 2.12). Esta estrada tem o formato de um "T", com dois trechos, extensão total de 10,9 km e largura de 8 m. A obra, inteiramente executada com pavimentos intertravados, também foi gerenciada e financiada pelo BDSA (MADRID, 2004 *apud* MULLER, 2005).



Figura 2.12 – Rodovia em Qwa-Qwa, África do Sul (MADRID, 2004 apud MULLER, 2005).

Hallack (2000 *apud* CRUZ, 2003), ressalta que o intertravamento é a capacidade que os *pavers* adquirem para resistir aos movimentos de deslocamento individual, seja ele vertical, horizontal, de rotação ou de giração, em relação às peças vizinhas.

Para Knapton (1996), no pavimento intertravado existem três tipos de intertravamento que atuam simultaneamente em serviço (Figura 2.13):

- **Intertravamento Horizontal:** este é caracterizado pela incapacidade de uma peça se deslocar horizontalmente em relação às peças vizinhas em qualquer tipo de arranjo de assentamento. Está relacionado diretamente com o formato e arranjo de assentamento das peças sobre a camada de areia;
- **Intertravamento Vertical:** é a incapacidade da peça se mover no sentido vertical em relação às peças vizinhas. É conseguido através dos esforços de cisalhamento absorvidos pelo rejuntamento de areia entre as peças e a capacidade estrutural das camadas inferiores do pavimento; e
- **Intertravamento Rotacional:** é a incapacidade de a peça girar em relação ao seu próprio eixo em qualquer direção. É conseguido pela espessura das juntas entre as peças e conseqüente confinamento oferecido pelas peças vizinhas.

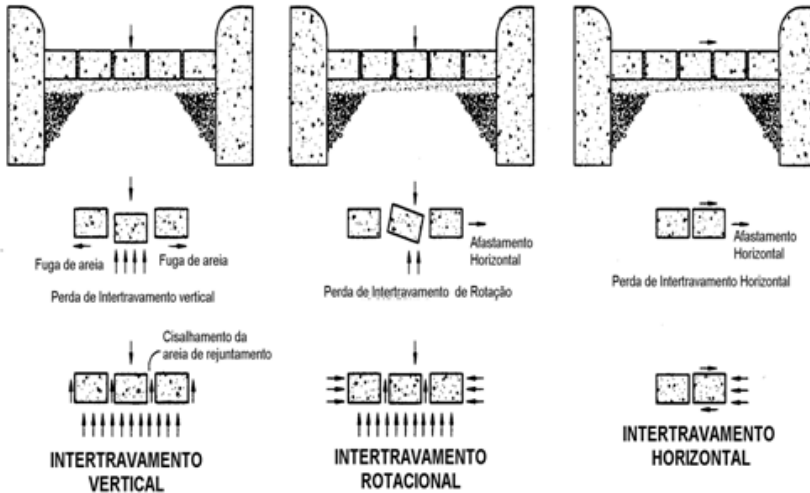


Figura 2.13 – Tipos de Intertravamento (ICPI, 2002 *apud* CRUZ, 2003).

Os pavimentos intertravados podem possuir diferentes tipos de arranjo no assentamento, que definirá a aparência estética do revestimento. Não há estudos que relatam interferência do formato das peças no desempenho dos pavimentos, mas sim concordância que o arranjo influi em sua durabilidade. Mas conforme o quarto boletim técnico do ICPI (2003 *apud* CRUZ, 2007) recomenda-se que em áreas de tráfego veicular se utilize o tipo de arranjo espinha-de-peixe (Figura 2.14) por ele apresentar maiores níveis de intertravamento e conseqüente melhor desempenho estrutural.

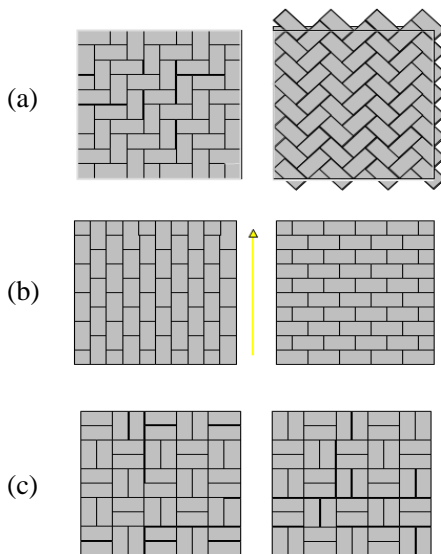


Figura 2.14 – Assentamentos Típicos: (a) Espinha-de-peixe, (b) Fileira e (c) Trama (ABCP, 2001 *apud* FIORITI, 2007; MÜLLER, 2005; CRUZ, 2003).

2.4.2 Estrutura do Pavimento Intertravado

Nestes pavimentos a camada de rolamento é formada por *pavers* que compõem um revestimento de grande durabilidade e resistência, assentados sobre uma camada delgada de areia (camada de assentamento). Este revestimento deve ser capaz de suportar as cargas e as tensões provocadas pelo tráfego protegendo a camada de base do desgaste por abrasão e mantendo-a com baixos níveis de umidade, permitindo assim uma melhor estabilidade do material constituinte (HALLACK, 1998; ABCP, 1999 *apud* FIORITI, 2007; MÜLLER, 2005). A Figura 2.15 apresenta a estrutura típica de um pavimento intertravado.

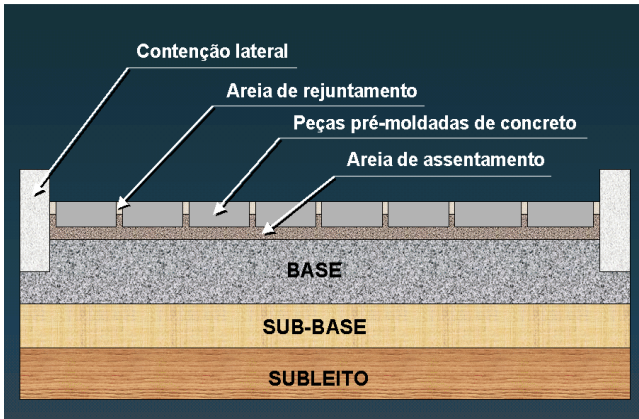


Figura 2.15 – Estrutura do Pavimento Intertravado (HALLACK, 1998 *apud* MULLER, 2005).

Knapton (1996) relata que a camada de base recebe as tensões distribuídas pela camada de revestimento, tendo como principal função resistir e distribuir os esforços ao subleito, evitando assim as deformações permanentes e a conseqüente deterioração do pavimento. Pode-se, ainda, observar em seus estudos que a camada de base deve ser uma camada pouco permeável, ou impermeável, para evitar a penetração da água e a prematura deterioração do subleito.

O pavimento também poderá conter uma camada de sub-base. Contudo, sua necessidade dependerá da magnitude das cargas geradas pelo tráfego e das características de resistência mecânica e módulo de elasticidade da base e subleito. A utilização de sub-base também é recomendada quando houver variação do nível do lençol freático ou considerável presença de material fino (diâmetro menor que 0,075 mm) na granulometria do subleito (SHACKEL, 1992).

Segundo a ABCP (1999 *apud* MULLER, 2005) a espessura das camadas constituintes do Pavimento Intertravado, como nos pavimentos asfálticos, depende das seguintes características.

- Intensidade do tráfego que circulará sobre o pavimento;
- Características do terreno de fundação; e
- Qualidade dos materiais constituintes das demais camadas.

2.4.3 Fabricação de Blocos de Concreto Para Pavimentação

O processo de fabricação de peças pré-moldadas de concreto para pavimentação pode ser dividido em quatro etapas principais (PAGNUSSAT, 2004):

- 1) Dosagem do Concreto: nesta etapa os agregados, aglomerante, água e o aditivo são dosados em peso automaticamente em proporções previamente definidas, de acordo com o traço de laboratório, tendo em vista o produto a ser fabricado;
- 2) Moldagem: é a etapa de vibro-prensagem do produto. Do misturador, o concreto segue para alimentação da máquina, onde ocorrerá a prensagem e a vibração, que devem ser realizadas com grande energia de compactação;
- 3) Cura: após a moldagem, as peças seguem para as câmaras de cura com a temperatura e umidade controlada. As peças devem permanecer nestas câmaras pelo tempo necessário para garantir a maior hidratação do cimento e conseqüentemente a qualidade final do produto;
- 4) Paletização e Estocagem: depois da retirada das peças da câmara de cura, estas são dispostas em paletes de madeira e transportadas para o estoque onde ficarão armazenadas.

Pode ser observado na Figura 2.16 um esquema do processo de fabricação das peças pré-moldadas de concreto, de acordo com T&A Pré-Fabricados (2005).

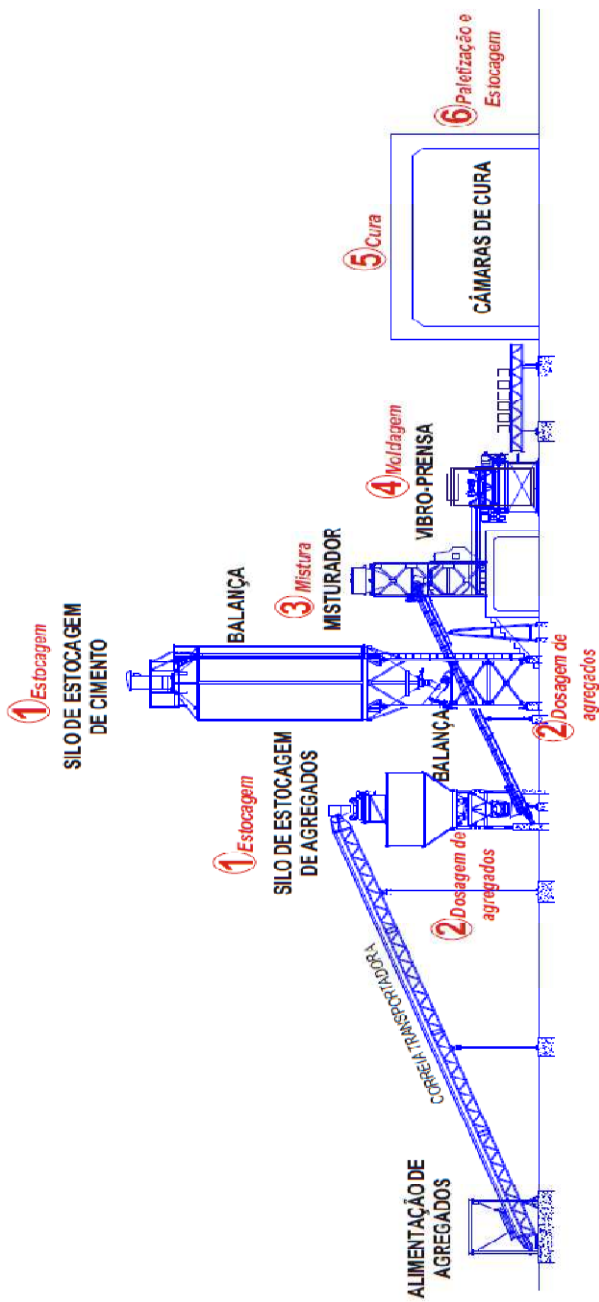


Figura 2.16 – Processo de Fabricação de Peças Pré-Moldadas de Concreto (T&A PRÉ-FABRICADOS, 2005).

2.4.3.1 Concretos

Os concretos possuem características bem próprias e diversificadas, mas podem ser classificados em dois grandes grupos: os concretos plásticos e os concretos “secos”. Dentre os concretos plásticos se destaca o concreto convencional, o concreto fluido e o concreto graute. Entre os concretos “secos”, encontra-se o concreto projetado, utilizado em contenção de encostas e em túneis, o concreto utilizado na confecção de blocos, tubos, pavimentos e o concreto compactado a rolo, utilizado na construção de barragens (FRASSON JUNIOR, 2000) e rodovias (TRICHÊS, 1993).

Os concretos “secos” são assim chamados porque sua mistura possui características de concreto levemente umedecido. Isto faz com que estes concretos possuam abatimento de tronco de cone zero, e há a necessidade de que a retirada de ar aprisionado seja feita por máquinas que conferem compacidade às misturas. No caso de peças pré-moldadas para pavimentação, utilizam-se máquinas vibro-prensas (FRASSON JUNIOR, 2000).

Os materiais utilizados na produção das peças pré-moldadas de concreto para pavimentação resumem-se em: cimento Portland, agregado miúdo (areia natural e/ou artificial), agregado graúdo (pedrisco), aditivo e água (MEDEIROS *et al.*, 1994).

2.4.3.2 Métodos de Dosagem

Segundo Medeiros (1993 *apud* HOOD, 2006), pode-se citar as seguintes diretrizes para a dosagem do concreto a ser utilizada na produção de PPCs:

- Determinar a melhor composição granulométrica para a mistura dos agregados e suas proporções ideais;
- Quantificar a água a ser empregada na mistura, em função de critérios que dependem, dentre outros fatores, da funcionalidade do equipamento e da composição e características individuais dos constituintes da mistura; e
- Determinar a quantidade adequada de cimento, às especificações de resistência e absorção desejadas.

A seguir, são descritos alguns métodos de dosagem empregados para PPCs para pavimentação, propostos por pesquisadores e por fabricantes.

Método de Dosagem da ABCP

Segundo Rodrigues (1995 *apud* FIORITI, 2007), existem duas maneiras práticas para determinar rapidamente o traço do concreto. A primeira é através do método do menor volume de vazios e a segunda se constitui no método da mistura experimental.

a) Método do Menor Volume de Vazios

Esse método baseia-se no ensaio de massa unitária do agregado, constituindo da comparação de massas de misturas de areia e pedrisco, que caibam em um recipiente padronizado, de volume conhecido. A dosagem é efetuada em três etapas consecutivas:

1) Determinação da melhor mistura pedrisco-areia

Inicialmente espalham-se os agregados, separadamente, deixando-os secar por 24 horas, no mínimo. Em seguida realizam-se misturas contendo quantidades variáveis dos dois componentes (por exemplo, 20, 40, 60 e 80 % de areia, em massa). Em seguida, colocam-se cada uma das diferentes misturas no recipiente cilíndrico, em três camadas iguais, compactando cada uma com 25 golpes com a ponta arredondada da haste. Compactada a última camada, é realizado o nivelamento do material excedente e a pesagem do corpo de prova. Com base nos dados obtidos, pode-se traçar uma curva e graficamente determinar o ponto ótimo da mistura.

2) Escolha da relação agregado/cimento

Depois de fixada a relação entre a areia e o pedrisco, é determinada a relação entre as massas de agregado e cimento. Essa relação irá depender do equipamento de moldagem, sendo baixa quando a energia de adensamento disponível (vibração associada à compactação) for pequena, indicando alto consumo de cimento Portland. Caso contrário, quando se dispõe de equipamento capaz de fornecer grande energia de adensamento, o consumo de cimento Portland será menor.

A maneira mais eficiente de se determinar qual a melhor relação agregado/cimento é fazer testes de produção, nos quais se fabricam lotes de *pavers* com diversos consumos de cimento Portland. Os resultados dos ensaios possibilitam determinar a melhor relação, sendo função de parâmetros técnicos e econômicos.

3) Escolha do teor de umidade da mistura

O teor de água no concreto, situado de 6 a 8 %, desempenha um importante papel no aparecimento de vazios nas peças, prejudiciais ao seu desempenho mecânico. A determinação do teor ótimo de água deve ser feita com o próprio equipamento de moldagem, fabricando-se *pavers* com teores crescentes de umidade.

b) Método da Mistura Experimental

Trata-se de um método simplificado que apresenta menor precisão, compensado por um consumo de cimento Portland maior. Esse método compreende duas etapas:

1) Escolha da relação agregado/cimento

Segundo esta metodologia, a relação agregado/cimento deve ficar abaixo de 4,5, o que significa que o consumo de cimento Portland deve ser maior que 400 kg/m³ de concreto.

2) Determinação da proporção da mistura pedrisco-areia

A determinação da melhor proporção entre pedrisco e areia deve ser feita por tentativa, com misturas experimentais. A quantidade de areia para um saco de cimento Portland, devem ficar situada entre 65 e 95 litros e ser adicionada aos poucos, até que a superfície de acabamento dos *pavers* apresente-se fechada.

Método de Dosagem Proposto Pela Columbia (1986)

Esta metodologia foi proposta pelo fabricante de vibro-compressão Columbia e baseia-se, praticamente, no ajuste dos agregados graúdo e miúdo, de maneira que a mistura resultante enquadre-se em uma faixa granulométrica recomendada (Figura 2.17). Esta faixa foi definida após anos de experiência em seus próprios equipamentos, obtendo-se bons

resultados quanto à trabalhabilidade, textura superficial e resistências mecânicas (COLUMBIA, 1986 *apud* OLIVEIRA, 2004).

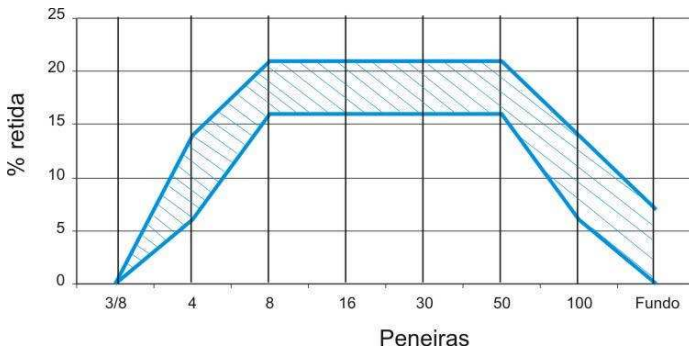


Figura 2.17 – Faixa Granulométrica Recomendada Por Columbia (1986 *apud* OLIVEIRA, 2004).

Definidas as proporções entre os agregados, são feitos testes no próprio equipamento, empregando-se inicialmente, quantidades de cimento de 14 a 15 %, o que resulta em traços variando entre 1:5,5 a 1:6,0 (cimento: agregados). Em função dos resultados de resistência à compressão alcançada, estas quantidades poderão sofrer alterações. A quantidade de água inicial a ser empregada nos testes no próprio equipamento de vibro-compressão varia de 5,0 a 5,5 %, dependendo fundamentalmente dos agregados utilizados na produção (COLUMBIA, 1986 *apud* OLIVEIRA, 2004).

Método de Dosagem Proposto Por Oliveria (2004)

O método de dosagem para PPC proposto por Oliveira (2004) é realizado com o auxílio do equipamento de moldagem de corpos de prova 9x8 cm (diâmetro x altura) (Figura 2.18) e/ou o equipamento protótipo de vibro-compressão. A seguir são descritas as principais etapas da metodologia proposta por Oliveira (2004).

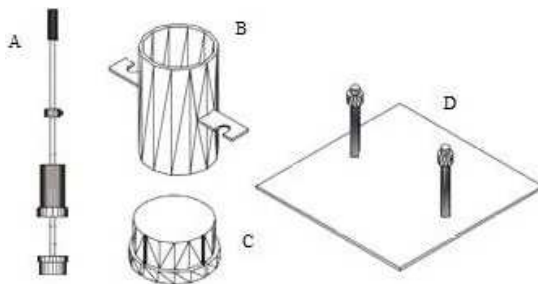


Figura 2.18 – Equipamento Para Moldagem dos Corpos de Prova de 9x8 cm: (a) Soquete; (b) Molde Cilíndrico; (c) Pastilha de Náilon e (d) Base de Suporte (OLIVEIRA, 2004, modificado).

a) Seleção dos Materiais a Serem Empregados

Conforme Oliveira (2004), a seleção dos materiais empregados deve ser baseada na disponibilidade, uniformidade das propriedades, assim como no custo dos materiais e na influência das propriedades dos mesmos na qualidade (textura) e na produtividade das peças.

Com relação ao cimento, o mais recomendado para artefatos pré-moldados é o cimento de alta resistência inicial – CP V-ARI, em função da sua maior finura e pelo fato de permitir a liberação das câmaras de cura e das grades, mais rapidamente. Em regiões de clima quente e, quando a fábrica dispuser de um sistema de câmaras de cura para aplicação de vapor, pode ser empregado o cimento CP II-Z ou até mesmo o cimento CP IV (OLIVEIRA, 2004).

Quanto aos agregados, Oliveira (2004) ressalta que infelizmente não existe nenhuma faixa granulométrica consagrada para a produção de PPCs. Neste sentido, recomenda para agregados miúdos que estes sejam com a forma mais arredondada possível. Já para os agregados graúdos, o emprego de pedrisco (material retido na # 4,8 mm e com dimensão máxima característica de 9,5 mm).

Os aditivos comumente empregados para a produção das PPCs são os incorporadores de ar, responsáveis por diminuir o atrito interno entre os grãos, facilitando a etapa de compactação.

b) Traços e Percentagem de Volume de Sólidos a Serem Empregados no

Estudo de Dosagem

De acordo com Oliveira (2004), para a construção das curvas de dosagem são empregados três traços, 1:6,5; 1:5,0 e 1:3,5 (cimento:agregado). Para cada um dos traços são moldados corpos de prova com diferentes compacidades, sendo sugeridas as seguintes porcentagens de volume de sólidos:

- Compacidade baixa = 73,3 %;
- Compacidade média = 76,8 %; e
- Compacidade alta = 80,3 %.

c) Moldagem das Peças e Determinação da Umidade Ótima

A moldagem das peças é realizada com o auxílio do equipamento para corpos de prova 9x8 cm ou com o equipamento protótipo de vibro-compressão. Desta forma, são moldados em laboratório, peças empregando-se os três traços (1:6,5; 1:5,0 e 1:3,5) e as três porcentagens de volume de sólidos (73,3; 76,8 e 80,3 %), para a determinação da umidade ótima em cada situação. A quantidade ideal de água é a máxima possível, desde que não prejudique a resistência à compressão e a produtividade (OLIVEIRA, 2004).

Segundo Oliveira (2004), para a determinação da umidade ótima, inicialmente utiliza-se uma relação água/materiais secos (H) de 6,0 % (sugestão), para avaliação da quantidade de água no topo das peças. Caso as peças apresentem uma superfície seca, deve-se ir aumentando a relação água/materiais secos (H) de 0,5 % em 0,5 %, até o ponto onde toda a área do topo das peças apresente vestígios de água. Esse ponto é considerado como de quantidade máxima de água que o equipamento (vibro-compressão) suportará. Quantidades de água maiores podem resultar em paradas excessivas do equipamento para limpeza das sapatas, em função da aderência das peças de concreto.

As massas verdes para a moldagem das peças são definidas empregando-se a seguinte equação 8:

$$m_{moldagem\ cp} = vol \times \frac{1+m}{\left[\frac{1}{d_c} + \frac{m}{100} \times \left(\frac{100}{d_p}\right)\right]} \times \frac{\%V_{sol}}{100} \times \left(1 + \frac{H}{100}\right) \quad (8)$$

onde:

m = 6,5; 5,0 ou 3,5;

% V_{sol} = 73,3; 76,8 ou 80,3 %;

H = relação água/materiais secos;

d_c = massa específica do cimento; e

d_p = massa específica do agregado.

Posteriormente à moldagem, as peças devem ser curadas, e após as primeiras 24 horas, devem ser determinadas as alturas reais e o volume médio das peças. Logo, determina-se a área média das peças, empregando a equação 9:

$$\text{Área média} = \frac{\text{Volume médio}}{\text{Altura média}} \quad (9)$$

As percentagens de volume de sólidos reais das peças podem ser determinadas aplicando-se a equação 10:

$$\%V_{sol} = \frac{\left(\left(\frac{m_{real}}{\text{área média} \times \text{altura}}\right) \times \left(1 + \frac{H}{100}\right)^{-1}\right)}{\left[\frac{1}{d_c} + \frac{m}{100} \times \left(\frac{100}{d_p}\right)\right]} \times 100 \quad (10)$$

onde:

m_{real} = massa real no estado verde da peça;

altura = altura da peça;

H = relação água/materiais secos;

m = 6,5; 5,0 ou 3,5;

d_c = massa específica do cimento; e

d_p = massa específica do agregado.

Após a determinação da área média e das alturas individuais das peças, essas devem ser capeadas com pasta de cimento e imersas em água até a data do rompimento (normalmente 28 dias).

Com a curva de resistência à compressão das peças em função da quantidade de água, determina-se a quantidade ótima de água, com relação à resistência à compressão. O teor ideal de água da mistura para uma dada situação (traço e porcentagem de volume de sólidos) será o

menor teor dentre a máxima quantidade de água que o equipamento suporta e a quantidade ótima de água com relação à resistência à compressão das peças (OLIVEIRA, 2004).

2.4.4 Vibro-Prensas Para Fabricação das Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)

Para a produção das PPCs há a necessidade da utilização de uma vibro-prensa (Figura 2.19) (vibração associada à prensagem), que recebe esta denominação devido ao mecanismo de funcionamento empregado durante o processo de moldagem das PPCs. A vibração é responsável pelo preenchimento e adensamento da mistura nos moldes e, a prensagem influencia no adensamento e na altura das PPCs.

Os benefícios da produção em escala com o uso destes equipamentos são: o controle de homogeneidade das resistências mecânicas, da textura superficial e das dimensões (FIORITI, 2007).

De acordo com Cruz (2003), desde a década de 1970, vários tipos de equipamentos têm sido patenteados em todo o mundo. Estes equipamentos podem ser classificados inicialmente quanto ao seu processo de desforma em: vibro-prensa tipo poedeira, vibro-prensa com desforma sobre paletes e a vibro-prensa com desforma de multicamadas.



Figura 2.19 – Vibro-Prensa de Desforma Imediata (CRUZ, 2003).

2.4.4.1 Vibro-Prensas Com Sistema *Double-Cap*

Alguns equipamentos de vibro-compressão são dotados de sistemas de alimentação com duas cubas e gavetas, possibilitando a moldagem de peças de dupla camada (*double-cap*). Este sistema apresenta a vantagem

de produzir peças com camadas inferiores e superiores, empregando-se, respectivamente, misturas mais grossas e mais finas, resultando em peças com excelente acabamento superficial e elevada resistência à compressão (BARFOOT, 1988 *apud* OLIVEIRA, 2004).

O funcionamento destes equipamentos é semelhante às máquinas que produzem peças em apenas uma camada. O processo de produção das peças pode ser dividido em algumas etapas.

Inicialmente, ocorre o posicionamento do molde sobre a chapa, e a alimentação do mesmo com o avanço da gaveta contendo a mistura empregada na primeira camada, conforme ilustra a Figura 2.20.

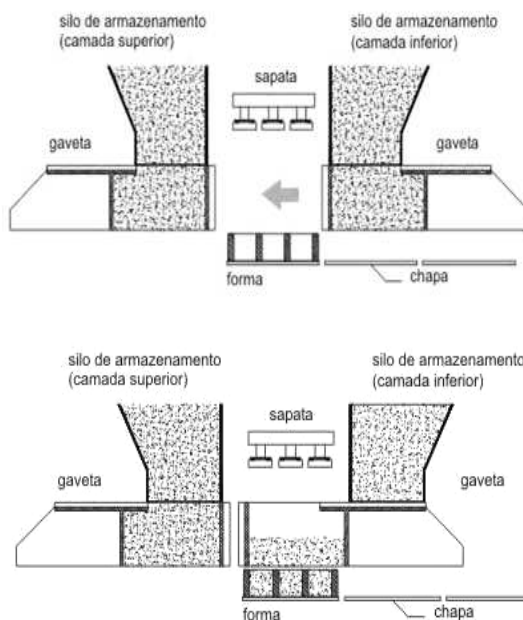


Figura 2.20 – Preenchimento da Primeira Camada de Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).

Em seguida, ocorre o recuo da gaveta com o sistema de vibração desligado (Figura 2.21). Ao término dessa etapa, existem equipamentos que realizam apenas uma pequena pré-vibração para acomodação da camada inferior, iniciando-se, posteriormente, o avanço do segundo silo, contendo o material mais fino. Entretanto, existem alguns equipamentos

que executam uma pequena etapa de vibro-compressão entre o recuo da gaveta com o material mais grosso e o avanço da gaveta com o material mais fino (OLIVEIRA, 2004).

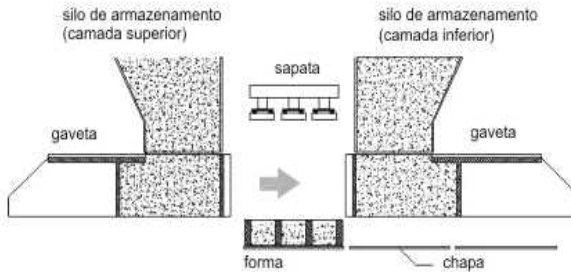


Figura 2.21 – Fechamento da Gaveta de Alimentação na Produção de PPC (Camada Inferior) (OLIVEIRA, 2004).

Após o preenchimento da camada inferior, a gaveta contendo o material mais fino posiciona-se sobre o molde (Figuras 2.22a), executando a alimentação da camada mais fina (segunda camada), seguido do fechamento da referida gaveta (Figura 2.22b).

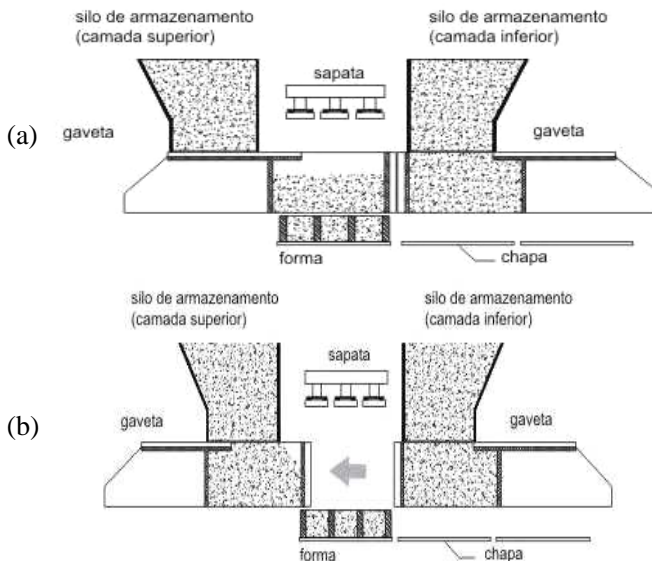


Figura 2.22 – Preenchimento da Segunda Camada na Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).

Após o preenchimento da última camada, inicia-se a etapa final de vibro-compressão (Figura 2.23), até que as peças atinjam a altura desejada.



Figura 2.23 – Etapa de Vibro-Compressão da Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).

O processo de moldagem é finalizado com a desforma das peças (Figura 2.24a) e o posicionamento de uma nova chapa sob a fôrma para início de um novo ciclo (Figura 2.24b).

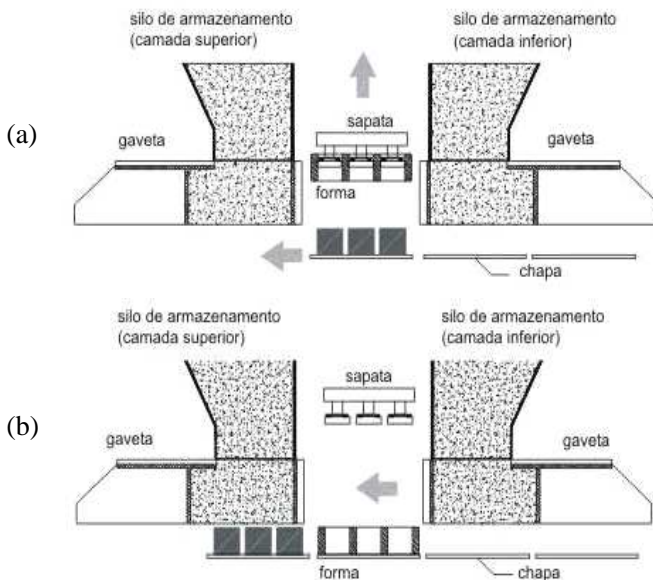


Figura 2.24 – Desforma na Produção de PPC (OLIVEIRA, 2004).

2.4.5 Ensaios Brasileiros Normalizados Para Peças Pré-Moldadas de Concreto

Atualmente no Brasil existem duas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que se referem aos pavimentos intertravados de concreto, são elas: NBR-9781 (1987) - Peças de Concreto Para Pavimentação e a NBR-9780 (1987) - Peças de Concreto Para Pavimentação: Determinação da Resistência à Compressão.

2.4.5.1 Resistência à Compressão

Conforme a NBR-9781 (1987), o *paver* é definido como uma peça pré-moldada de formato geométrico regular, com comprimento máximo de 400 mm, largura mínima de 100 mm e altura mínima de 60 mm. A resistência característica estimada à compressão é calculada utilizando a equação 11:

$$f_{pk} = f_p - t.s \quad (11)$$

onde:

f_{pk} = resistência característica à compressão, em MPa;

f_p = resistência média dos *pavers* ensaiados de acordo com a NBR-9780 (1987), em MPa;

t = coeficiente de student, fornecido em tabela na NBR-9781 (1987), em função do tamanho da amostra; e

s = desvio padrão da amostra, em MPa.

Em conformidade com a NBR-9781 (1987), os requisitos de aceitação dos *pavers* são apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Requisitos Para Aceitação dos Pavers

Requisitos		Limites Admissíveis
Tolerância Dimensional (mm)	Comprimento	$\pm 3,0$
	Largura	$\pm 3,0$
	Altura	$\pm 5,0$
Resistência à Compressão (MPa)	Primeiro Caso: Solicitações de veículos comerciais de linha.	35,0
	Segundo Caso: Solicitações de veículos especiais ou cargas que produzem acentuados efeitos de abrasão.	50,0

(Fonte: NBR-9781, 1987)

A NBR-9780 (1987) prescreve que no método de determinação da resistência à compressão o carregamento parcial do *paver* deve ser feito por meio de duas placas auxiliares de ruptura com diâmetro de $90 \pm 0,5$ mm, conforme se pode observar na Figura 2.25.

**Figura 2.25 – Ensaio de Resistência à Compressão.**

Quanto à altura dos *pavers*, existem fatores de correção dos resultados do ensaio, conforme a Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Fator de Correção

Altura do Paver (mm)	Fator Multiplicativo “p”
60	0,95
80	1,00
100	1,05

(Fonte: NBR-9780, 1987)

2.5 PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE CONCRETO FOTOCATALÍTICAS PARA PAVIMENTAÇÃO

2.5.1 Introdução

Para Yu (2002), o uso de dióxido de titânio (TiO_2) como elemento fotocatalítico para redução da poluição tem sido realizado em muitos países como Japão, com aplicação do TiO_2 sendo feita em PPCs para pavimentação de calçadas e margem de estradas em cidades como Omia, Chigasaki e Narashino (Figura 2.26).



Figura 2.26 – PPCs Fotocatalíticas na Cidade de Omia, Japão (YU, 2002).

Conforme Beeldens (2007), um projeto desenvolvido na Antwerp (Bélgica) também investigou a viabilidade de usar TiO_2 na superfície de PPCs para pavimentação. Cerca de 10.000 m^2 de PPCs fotocatalíticas foram colocados em uma rua. A Figura 2.27 ilustra o estacionamento onde as PPCs foram aplicadas.



Figura 2.27 – PPCs Fotocatalíticas na Cidade de Antwerp, Bélgica (BEELDENS, 2007).

Segundo Chen e Poon (2009), as PPCs para pavimentação são superfícies ótimas para aplicar materiais fotocatalíticos pela configuração relativamente plana e por facilitar a exposição à luz solar. Além disso, a natureza da matriz do cimento é particularmente satisfatória para incorporar partículas de TiO_2 .

Para Murata e Tawara (1999 *apud* BEELDENS, 2008), no caso de PPCs para pavimentação, a anatase (tipo de TiO_2) é colocada na camada superficial da peça, com espessura variando de 3 a 8 mm. Watts e Cooper (2008), relatam que aplicação do TiO_2 em combinação com o cimento conduz a uma transformação dos óxidos nítricos (NO) em íons de nitrato (NO_3^-) que são absorvidos pela superfície do concreto, e este é lavado (solubilizado) da superfície através da chuva. Assim, todo processo de remoção do poluente é dirigido só por energia natural.

Outro aspecto importante é que o TiO_2 é adicionado como catalisador, ou seja, ele não é consumido na reação, o ciclo para produção de radicais hidroxila sempre se renova não ocorrendo uma perda de eficiência (SCHAFFER, 2005).

Conforme Poon e Cheung (2007), as PPCs fotocatalíticas consistem em um concreto de base e uma camada superficial contendo TiO_2 (Figura 2.28). Para a camada superficial, a proporção de cimento em relação aos agregados é 1:3. Quanto ao TiO_2 , este é adicionado à mistura de 3 a 10 % em peso de cimento, o teor de pigmento adicionado nas peças coloridas é entorno de 2 %.



Figura 2.28 – PPCs Com Argamassa Fotocatalítica (HÜSKEN *et al.*, 2009).

2.5.2 Reação Fotocatalítica em Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)

O mecanismo da oxidação fotocatalítica tem sido investigado extensivamente. Com base em estudos, um possível mecanismo da oxidação fotocatalítica dos óxidos nítricos (NO) é o proposto nas equações de 12 a 21. A oxidação fotocatalítica pode ser dividida em três etapas principais (LIM *et al.*, 2000; CHEN e POON, 2009; HUSKEN *et al.* 2009):

- 1 - Transporte e adsorção do poluente do ar para a superfície do catalisador;
- 2 - Reação fotocatalítica no catalisador; e
- 3 - Oxidação do poluente (NO) e produção de íons de nitrato na superfície.

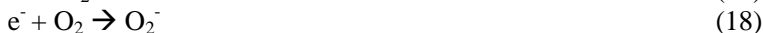
A equação 12 mostra a geração de pares elétron (e^+)/buraco (h^-), a partir da incidência do fóton de radiação ultravioleta ($h\nu$):



As equações de 13 a 15 mostram a adsorção dos reagentes (H_2O , O_2 e NO) para o fotocatalisador:



A equação de 16 a 18 mostra a recombinação dos elétrons gerados e pares de buracos:



As equações de 19 a 21 mostram a oxidação do NO:



A Figura 2.29 ilustra os principais agentes envolvidos na transformação do NO_x em íons de nitrato e sua solubilização pela ação da chuva.

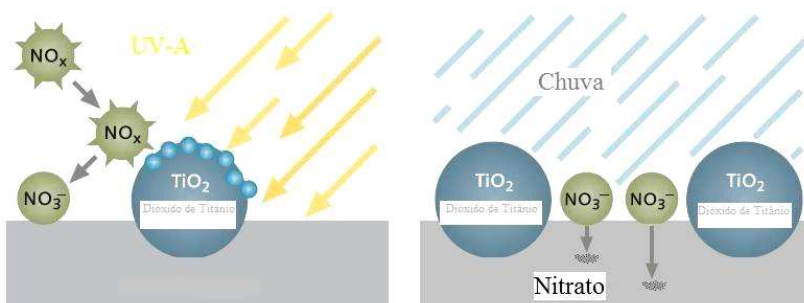


Figura 2.29 – Principais Agentes Envolvidos na Degradação dos NO_x (BOLTE, 2009).

2.5.2.1 Íons de Nitrato (NO₃⁻)

O ciclo do nitrogênio é um dos ciclos mais importantes nos ecossistemas terrestres. O nitrogênio é usado pelos seres vivos para a produção de moléculas complexas necessárias ao seu desenvolvimento tais como aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos (LESSA, 2007).

Apesar de extremamente abundante na atmosfera o nitrogênio (N₂) é frequentemente o nutriente limitante do crescimento das plantas. Isto acontece porque as plantas apenas conseguem usar o nitrogênio sob três formas sólidas: íon de amônio (NH₄⁺), íon de nitrito (NO₂⁻) e íon nitrato (NO₃⁻), cuja existência não é tão abundante (LESSA, 2007).

Conforme Lessa (2007), estes compostos são obtidos através de vários processos tais como a fixação e nitrificação. As maiorias das plantas

obtem o nitrogênio necessário ao seu crescimento através do nitrato, uma vez que o íon de amônio lhes é tóxico em grandes concentrações. Os animais recebem o nitrogênio que necessitam através das plantas e de outras matérias orgânicas.

A Figura 2.30 ilustra o ciclo do nitrogênio na natureza.

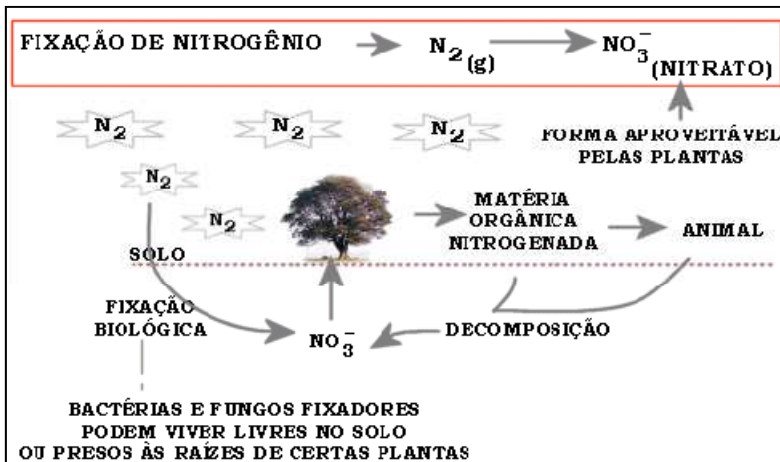


Figura 2.30 – Ciclo do Nitrogênio na Natureza (LESSA, 2007).

2.5.3 Aparato Para Medição da Eficiência Fotocatalítica

Husken *et al.* (2009), em seus estudos de desempenho da atividade fotocatalítica em PPCs desenvolveram um aparato de teste (Figura 2.32) para avaliar a fotocatalise de peças de concreto. Este mecanismo consiste em:

- Célula do Reator: a célula do reator projetado (Figura 2.31) é para uma amostra de 100x200 mm. Ela é constituída de materiais que não absorvem o poluente e resistem a altas radiações UV-A. Em seu topo, o reator apresenta-se fechado por uma placa de vidro de borossilicato, permitindo que a radiação UV-A passe com praticamente nenhuma resistência. Dentro do reator, a superfície da amostra é fixada paralelamente ao vidro, deixando uma fenda de 3 mm para o gás passar. Através deste sistema, o gás flui através da fenda entre a superfície da amostra e a tampa de vidro.

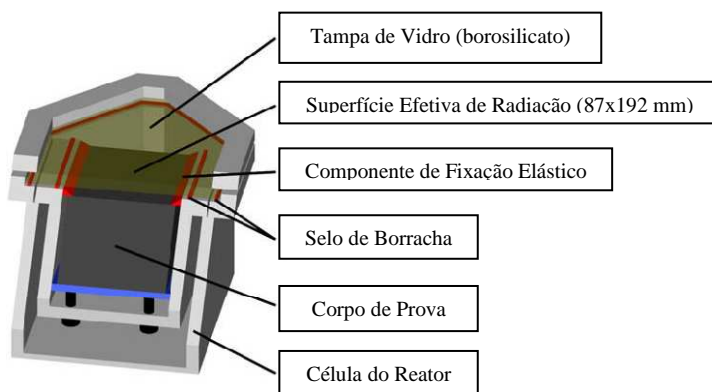


Figura 2.31 – Célula do Fotoreator (HUSKEN *et al.* 2009).

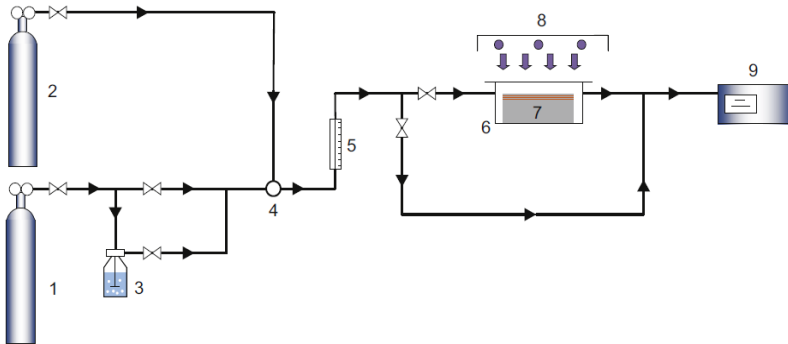
- Fonte Luminosa: a fonte luminosa é composta de três tubos fluorescentes de 25 W cada, emitindo uma alta concentração de radiação (UV-A) com uma faixa de comprimento de onda de 315–400 nm.
- Analisador de NO_x: para quantificar a atividade fotocatalítica, um analisador contínuo de óxidos de nitrogênio (NO_x) por quimiluminescência é utilizado. O analisador mede a concentração de NO₂ e NO a cada 5s.
- Sistema de Fornecimento de Gases: o poluente é misturado com um fluido de transporte inerte (ar sintético) a fim de obter a concentração e vazão desejável (1 ppmv). O contaminante é composto de 50 ppmv de NO, estabilizado em nitrogênio (N₂). O fluido de transporte é composto de 20,5 % de oxigênio (O₂) e 79,5 % de nitrogênio (N₂).

Os gases são armazenados em cilindros sob alta pressão, sendo necessária uma válvula redutora de pressão antes que o gás entre no reator. A pressão é reduzida para 0,3 bar. Antes dos dois fluxos de gases serem misturados, o contaminante deve passar por uma válvula de alta precisão, a fim de ajustar a concentração desejada (1 ppmv). Durante o ajuste da concentração de NO para o valor desejado, o fluxo não passa

pelo reator, mas sim, por um desvio que o sistema possui, a fim de evitar uma prematura poluição da superfície das amostras pelo NO. Durante o ajuste do sistema, a concentração de NO é controlado pelo analisador de NO_x, conectado à saída da tubulação.

Além disso, o ar sintético é umidificado para manter a umidade relativa constante em 50 %. Isto é realizado através de um fluxo de gás seco e outro umidificado ajustado por uma válvula de controle adicional. Com a ajuda de um rotâmetro, o fluxo é estabelecido em 3 l/min, correspondendo a uma velocidade de 0,17 m/s.

O aparato para avaliação da atividade fotocatalítica com dióxido de titânio é representado no esquema da Figura 2.32:



- | | |
|--|-------------------------|
| (1) Cilindro de Ar Sintético | (6) Foto Reator |
| (2) Cilindro de Óxido de Nitrogênio | (7)Corpo-de-Prova |
| (3) Umidificador | (8) Fonte Luminosa |
| (4) Sensor de Temperatura e Umidade Relativa | (9) Analisador de Gases |
| (5) Controlador de Fluxo | |

Figura 2.32 – Aparato Para Avaliação da Atividade Fotocatalítica (HÜSKEN *et al.*, 2009).

O procedimento experimental para a medição da atividade fotocatalítica, realizado por Hüsken (2009) e Beeldens (2008) é orientado conforme exigências da ISO 22197-1:2007, com os seguintes parâmetros estabelecidos (BEELDENS, 2008; HÜSKEN *et al.*, 2009):

- Concentração de poluente (NO): 1,0 ppmv;
- Taxa de fluxo Q: 3,0 l/min;
- Radiação UV-A: 10,0 W/m²; e
- Umidade relativa: 50%.

De acordo com Hüsken *et al.* (2009), o procedimento para a avaliação fotocatalítica pode ser descrito da seguinte forma: inicialmente são liberadas certa quantidade de ar sintético e NO, onde o ar passa por um processo de umidificação. Logo, os dois gases são misturados e injetados em fluxo contínuo no fotoreator. Durante o teste, a iluminação é ligada com a finalidade de iniciar a atividade fotocatalítica do dióxido de titânio para a degradação dos poluentes. Finalmente, um analisador de gases instalado na saída do fotoreator encarrega-se de medir a concentração de NO_x no fluxo de gases.

2.5.4 Resultados da Fotocatálise em Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC)

Beeldens (2008), utilizando PPCs de 100x150 mm, compostas por 3 mm de argamassa fotocatalítica, verificou o desempenho das PPCs na remoção de NO_x. Em seu procedimento laboratorial utilizou umidade relativa de 50 %. Na primeira meia hora de teste, estabeleceu uma concentração na câmara do fotoreator de 1 ppmv de NO sem radiação. Após isto, a PPC foi exposta a cinco horas de radiação UV-A (10 W/m²) e a um fluxo (3 l/min) com uma concentração de 1 ppmv de NO. O teste é finalizado com meia hora de iluminação e sem exposição ao fluxo de NO. Pode-se observar na Figura 2.33 toda a evolução do ensaio desenvolvido.

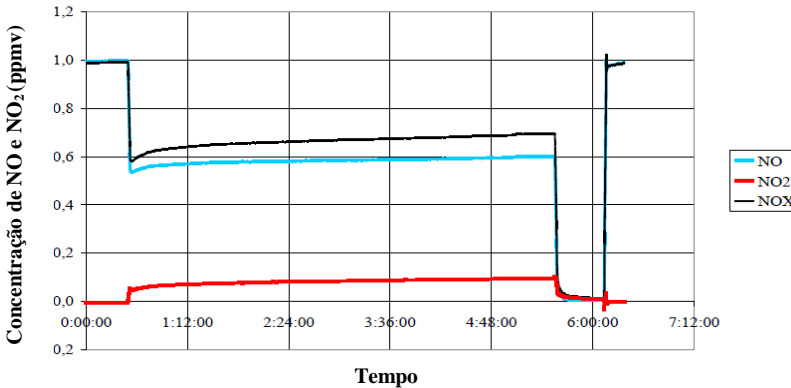


Figura 2.33 – Resultado da Remoção de NO_x Através de PPC Fotocatalítica (BEELDENS, 2008).

Hüsken *et al.* (2009) utilizando as mesmas condições de teste que Beeldens (2008), estabeleceram um comparativo da eficiência da fotocatalise em diferentes amostras de 100x200 mm (Tabela 2.9). Para o comparativo utilizaram cinco séries de amostras, considerando que as séries D1 e D2 estavam armazenadas em local descoberto por quase um ano (D1) e quase dois anos (D2), respectivamente. As amostras D3 e D5 foram retiradas da produção, as referidas como D4, representam uma argamassa que é aplicada sobre o revestimento asfáltico. É uma argamassa composta de cimento, água, TiO₂ e uma fração de areia fina.

Tabela 2.9 – Tipos de Corpos de Prova Estudados

Denominação	Nº de Amostras	Tipo da Amostra	Descrição
D1	2	PPCs	Armazenamento descoberto (1 ano)
D2	2	PPCs	Armazenamento descoberto (2 ano)
D3	3	PPCs	Amostras retiradas da produção
D4	3	Argamassa	Tratamento asfáltico superficial
D5	1	PPCs	Amostras retiradas da produção

(Fonte: HÜSKEN *et al.*, 2009)

As diferentes séries de corpos de prova estudados mostram uma significativa diferença na eficiência da taxa de degradação (Figura 2.34). As amostras da série D2 apresentaram uma alta taxa de degradação, seguidas pela série D4. Para Hüsken *et al.* (2009) as peças retiradas da produção apresentaram menores taxas de degradação por apresentarem grande umidade superficial.

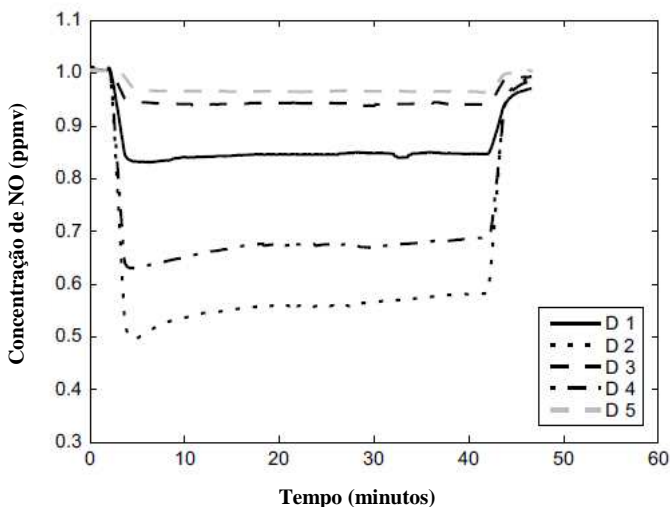


Figura 2.34 – Resultado da Remoção de NO (HÜSKEN *et al.*, 2009).

Nesta mesma perspectiva, Yu (2003), avaliou a eficiência de PPCs (200x100x60 mm) (Figura 2.35) na remoção de NO após quatro e doze meses de utilização em calçadas. Também verificou se a lavagem das PPCs pode regenerar a atividade fotocatalítica. Para o procedimento laboratorial, utilizou concentração de NO de 1 ppmv, temperatura de $23,0 \pm 3,0$ °C, taxa de fluxo de 6 l/min, radiação UV-A de $0,9$ mW/cm² e umidade relativa de 75 %.



Figura 2.35 – PPCs Fotocatalíticas em Hong Kong (YU, 2003).

Os resultados obtidos por Yu (2003) demonstraram que a atividade fotocatalítica das PPCs com quatro meses de utilização caíram de 36 % a 78 %, e para doze meses caíram de 22 % a 88 % em comparação com as PPCs novas (Tabela 2.10).

Surpreendentemente, a lavagem com água por si só não recuperou efetivamente a atividade fotocatalítica. Isto pode ser explicado provavelmente, devido à presença de contaminantes não polares, na superfície do *paver* como óleos, goma de mascar e graxa. Yu (2003), ressalta que para utilizar plenamente o poder de remoção de NO_x, materiais fotocatalíticos devem ser utilizados em locais com tráfego de automóvel pesado, longe do tráfego humano.

Tabela 2.10 – Alguns Resultados Obtidos Por Yu (2003)

Descrição da PPC	Remoção de NO (mg/hr/m ²)
PPCs Novas	5,38
PPCs Com Quatro Meses em Serviço	2,07
PPCs Com Doze Meses em Serviço	2,04
PPCs Com Quatro Meses em Serviço (Após Lavação)	2,05
PPCs Com Doze Meses em Serviço (Após Lavação)	2,09

(Fonte: YU, 2003)

Chen *et al.* (2007), em experimentos realizados em placas de concreto fotocatalíticas (100x60x10 cm) (Figura 2.36) sob condições de radiação UV-A de 250 W/m², concentração de NO de 2,0 ppmv e utilizando semicondutor TiO₂ (Degussa P-25), obtiveram 33,33 mg/hr/cm² de remoção de NO.

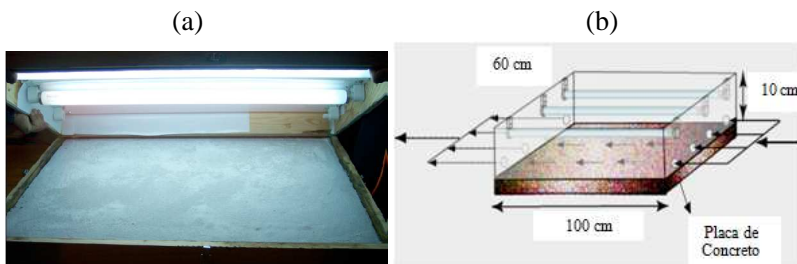


Figura 2.36 – (a) Corpo de Prova (Placa de Concreto) e (b) Fotoreator (CHEN *et al.*, 2007).

Na Figura 2.37 pode-se observar que em menos de 5 min de ensaio, sob uma concentração constante de NO de 2 ppmv, houve uma queda da concentração do poluente para aproximadamente 0,16 ppmv que persistiu até o final do ensaio.

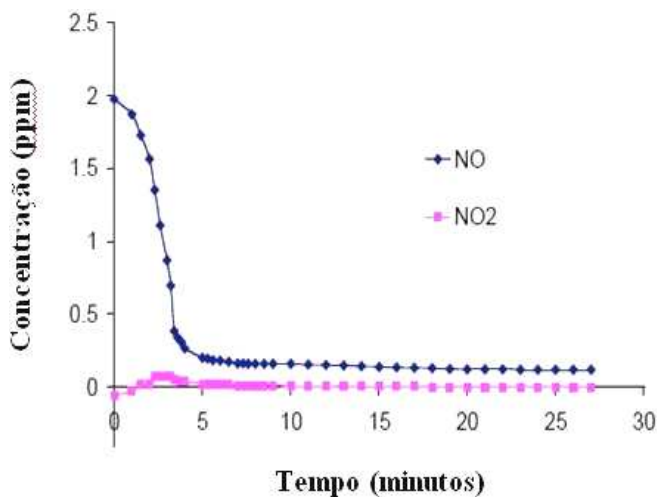


Figura 2.37 – Concentração de NO e NO₂ ao Longo do Ensaio (CHEN *et al.*, 2007).

Em termos de taxa de conversão, as placas desenvolvidas por Chen *et al.* (2007), ressaltam a grande eficiência obtida, chegando a uma conversão do poluente maior que 90 %, a qual se manteve durante a realização do experimento como se pode verificar na Figura 2.38.

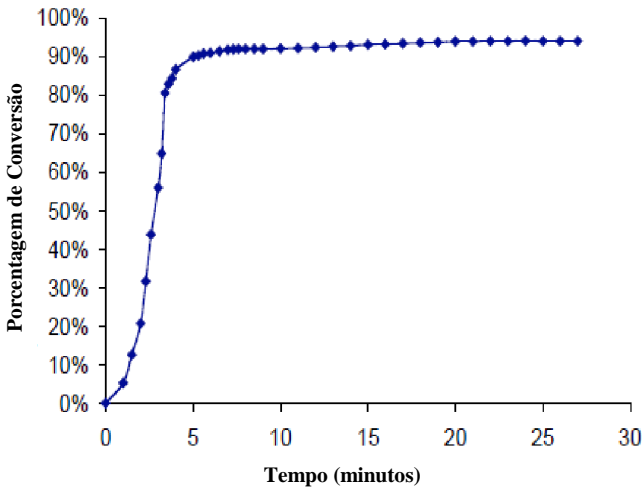


Figura 2.38 – Taxa de Conversão do Poluente (CHEN *et al.*, 2007).

Brouwers e Hüsken (2008), verificaram a influência da aplicação do TiO_2 na forma de pó seco ou em suspensão na água. Os ensaios foram conduzidos com vazão de 3 l/min, umidade relativa de 50 %, radiação UV-A de 10 W/m^2 e concentração de poluente de 1 ppmv. O pó seco foi adicionado juntamente com a pasta, enquanto na suspensão, foi adicionado à água de amassamento. A incorporação do TiO_2 em pó seco apresentou problemas quanto a distribuição homogênea. Esta distribuição ineficiente do pó pode ser observada na Figura 2.39.

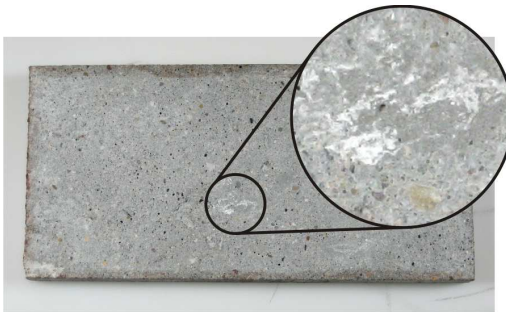


Figura 2.39 – Formação de Aglomerados de TiO_2 na Superfície do Bloco (BROUWERS e HÜSKEN, 2008).

Para evitar a formação de aglomerados, a distribuição do TiO_2 na argamassa pode ser melhorada quando o pó é adicionado em suspensão com a água de amassamento. O efeito benéfico da aplicação do pó em suspensão é mostrado na Figura 2.40.

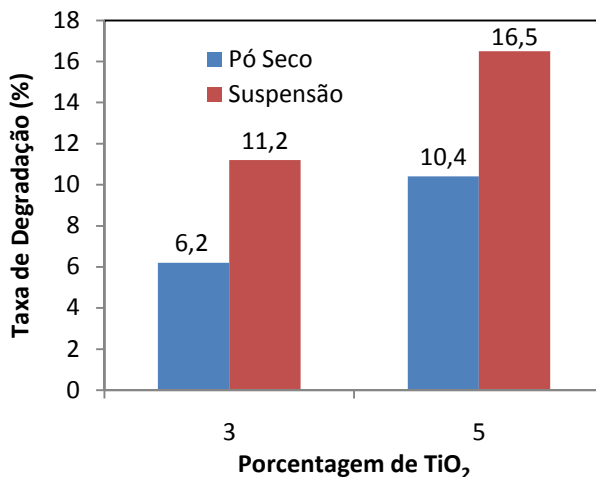


Figura 2.40 – Comparação do Tipo de Aplicação do TiO_2 na Degradação de NO (BROUWERS e HÜSKEN, 2008).

Estudos desenvolvidos por Poon e Cheung (2007), avaliaram o efeito da relação cimento/agregado das amostras na degradação de NO. Com diferentes relações cimento/agregado, os resultados (Figura 2.41) demonstram que a remoção de NO aumenta com a diminuição do teor de cimento. Pode-se observar um aumento de aproximadamente 30 % na remoção de NO para as amostras em que a relação cimento/agregado foi reduzida de 1:2 para 1:3. Este aumento da remoção de NO pode ser explicado em função das partículas finas de cimento hidratado facilmente preencherem os espaços vazios no interior das amostras, reduzindo a superfície disponível para a reação de fotocatalise.

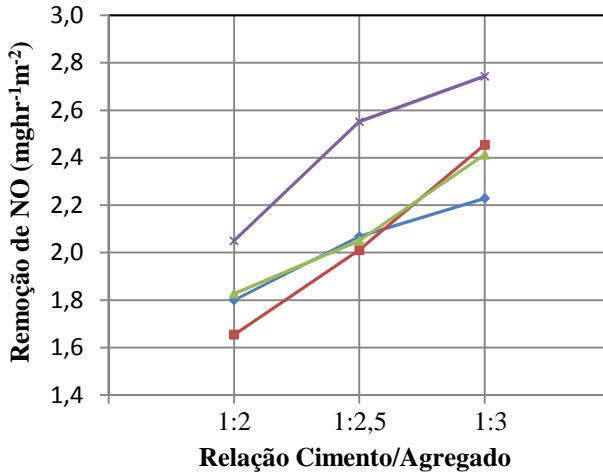


Figura 2.41 – Relação Cimento:Agregado x Remoção de NO (POON e CHEUNG, 2007).

Poon e Cheung (2007), compararam a efetividade da degradação fotocatalítica do NO com três tipos de TiO₂: o aditivo Degussa P-25, a anatase e o rutilo. Os resultados mostraram que a efetividade do P-25 foi maior, seguido do rutilo e da anatase (Figura 2.42). Os índices de efetividade do P-25 e do rutilo foram muito próximos. Após 90 dias de ensaio, a efetividade do P-25 foi somente 8 % superior ao do rutilo. Por outro lado o índice de efetividade da anatase foi 53 % menor que a do P-25.

Poon e Cheung (2007) comentam que a anatase é considerada um melhor fotocatalisador que o rutilo. Contudo, pesquisas reportam que o desempenho do rutilo pode ser igual ou maior ao da anatase, dependendo do tipo de aplicação em que se esteja estudando.

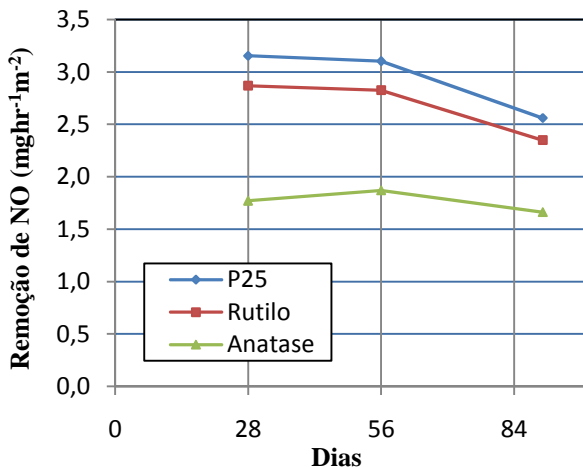


Figura 2.42 – Tipo de TiO₂ x Remoção de NO (POON e CHEUNG, 2007).

A pesquisa de Poon e Cheung (2007) relata, também, que o aditivo Degussa P-25 consiste numa mistura de anatase e rutilo numa proporção de 70:30 %. Para eles, esta forma do TiO₂ apresenta melhor efetividade fotocatalítica devido ao efeito sinérgico que resulta do contato das partículas de anatase e rutilo. Desta forma, a transferência de elétrons é mais factível nestes aglomerantes, o que explicaria a alta atividade fotocatalítica do P-25.

2.5.5 Fatores Ambientais Que Influenciam na Fotocatálise

Hüsken *et al.* (2009), descrevem que a eficiência do TiO₂ na degradação de NO é influenciada pelos seguintes fatores: intensidade da radiação, umidade relativa do ar, concentração do poluente e taxa de fluxo.

2.5.5.1 Radiação UV-A

Um dos fatores que influenciam na eficiência do sistema de fotodegradação é a intensidade da radiação. À medida que aumenta a intensidade luminosa, a taxa de degradação do poluente também aumenta com ilustra as Figura 2.43 e 2.44 (HÜSKEN *et al.*, 2009).

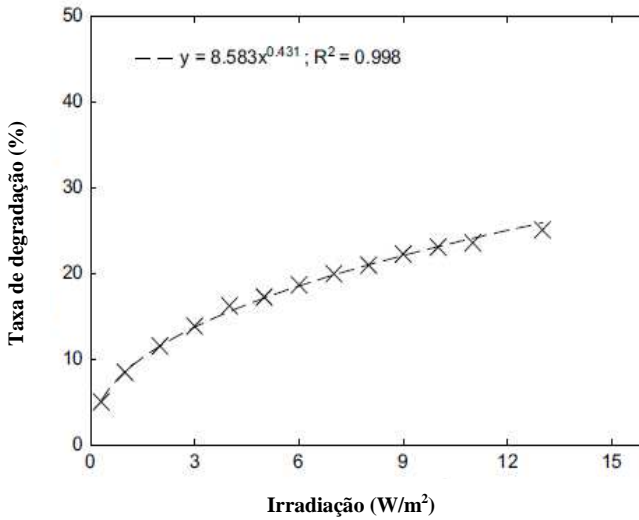


Figura 2.43 – Taxa de Degradação x Radiação UV-A (HÜSKEN *et al.*, 2009).

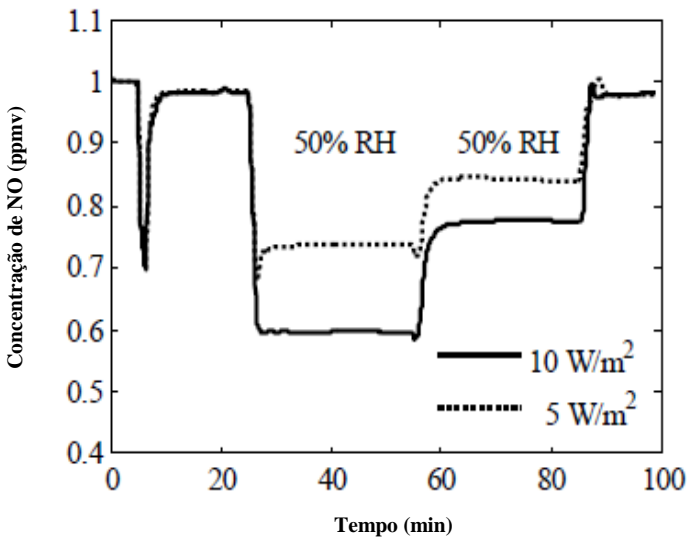


Figura 2.44 – Concentração de NO Para Diferentes Radiações (HÜSKEN *et al.*, 2009).

2.5.5.2 Umidade Relativa do Ar

De acordo com Beeldens (2008) e Hüsken *et al.* (2009), quando valores elevados de umidade relativa são aplicados, o efeito hidrófilo à superfície prevalece em relação ao efeito oxidativo. As moléculas de água absorvidas pela superfície do catalisador previnem que as moléculas do poluente sejam absorvidas à superfície, dificultando que reações com o TiO_2 aconteçam. A Figura 2.45 avalia a taxa de degradação alcançada em função da umidade relativa.

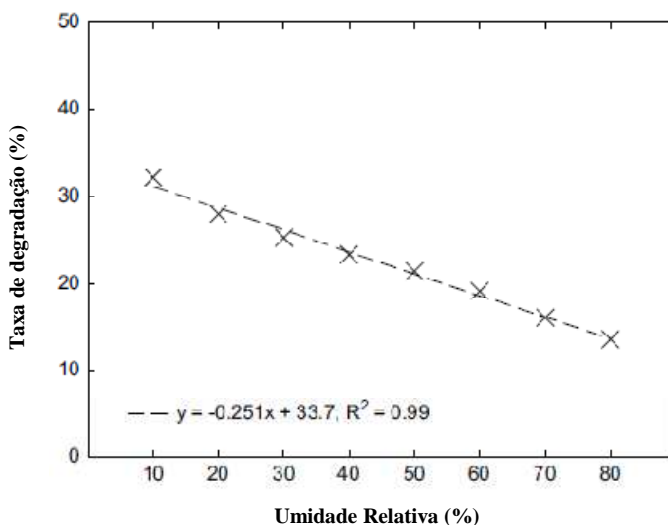


Figura 2.45 – Taxa de Degradação x Umidade Relativa nas PPCs Fotocatalíticas (HÜSKEN *et al.*, 2009).

Em contraposição, Yu e Brouwers (2009), concluíram que a água desempenha um papel importante na geração dos radicais hidroxila e que os resultados não mostraram uma competição entre as moléculas de água e as partículas do poluente na superfície do bloco. A Figura 2.46 avalia a influência da umidade relativa na taxa de degradação do poluente.

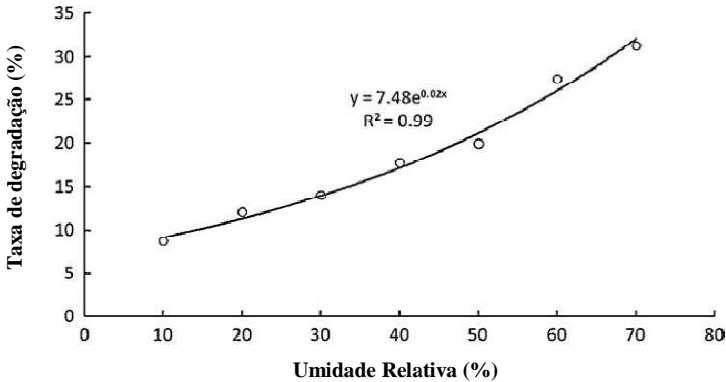


Figura 2.46 – Taxa de Degradação x Umidade Relativa nas PPCs Fotocatalíticas (YU e BROUWERS, 2009).

2.5.5.3 Concentração do Poluente e Taxa de Fluxo

Conforme Hüsken *et al.* (2009) e Yu *et al.* (2009), com o aumento da taxa de fluxo, o tempo de contato das moléculas do poluente com a superfície ativa do bloco de concreto é diminuída e, conseqüentemente, a taxa de degradação é reduzida. Logo, para fluxos mais baixos, a um tempo de contato maior entre o poluente e a superfície ativa, aumentando assim a taxa de degradação (Figuras 2.47 e 2.48).

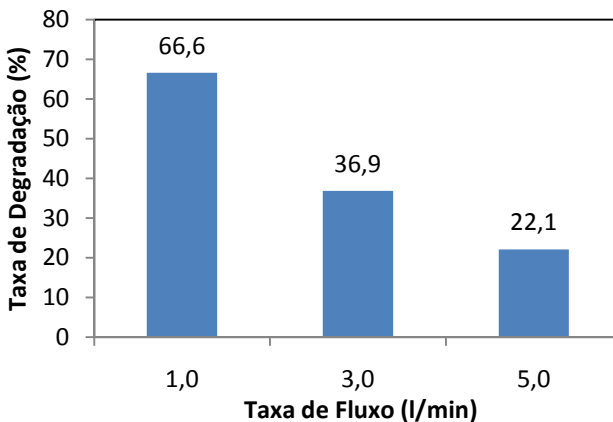


Figura 2.47 – Influência da Taxa de Fluxo na Degradação dos NOx (HÜSKEN *et al.*, 2009).

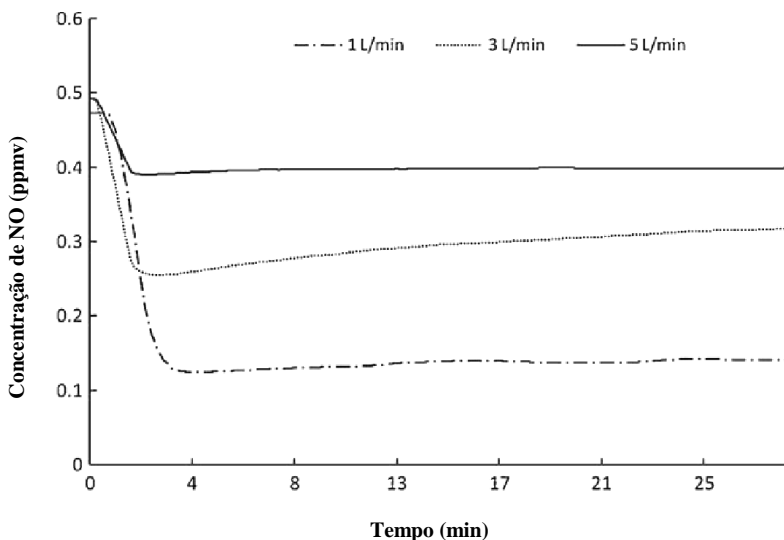


Figura 2.48 – Influência da Taxa de Fluxo (YU *et al.*, 2009).

2.6 COMENTÁRIOS GERAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir do levantamento bibliográfico realizado, foram observadas e são descritas a seguir, algumas diretrizes gerais consideradas importantes para o desenvolvimento da pesquisa:

- A eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação dos poluentes está intimamente relacionada com a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Neste sentido, quanto mais rápido e maiores forem as quantidades de radicais gerados, maior será o poder oxidativo;
- A produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), através da fotocatalise heterogênea (catalisador/UV), depende exclusivamente do semicondutor (TiO_2), da radiação em um comprimento de onda para ativar o semi-condutor e da presença de moléculas de água e oxigênio;
- O semicondutor TiO_2 , é tido como um excelente fotocatalisador

na degradação de poluentes, devido à elevada estabilidade e poder de oxidação. O TiO_2 se apresenta em três estruturas cristalinas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookite (ortorrômbica);

- O dióxido de titânio na forma de anatase é mais amplamente usado, porque está apresentando maior eficiência na fotocatalise que as outras formas de TiO_2 . Isto pode ser explicado porque a energia “*band gap*” da anatase é de 3,23 eV (384 nm) e na forma rutilo é de 3,02 eV (411 nm). Isto contribui para que a recombinação elétron/vacância ocorra com maior frequência e probabilidade na forma rutilo. Outro ponto importante é que a anatase é formada a temperaturas menores que 600 °C, o que favorece a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios ativos na superfície. Contudo, há divergências, Poon e Cheung (2007) em seus estudos verificaram uma maior eficiência do rutilo;
- Verifica-se que um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna;
- As características do semicondutor (TiO_2) que afetam a atividade fotocatalítica são: a área específica da superfície, a fase cristalina, a presença de dopantes e impurezas, o tamanho das partículas agregadas e a recombinação dos pares elétron/lacuna;
- Verifica-se através das diversas bibliografias abordadas, que a argamassa fotocatalítica aplicada nas PPCs, apresenta incorporação de 3 a 10 % de TiO_2 em relação ao cimento;
- A aplicação do TiO_2 em suspensão na argamassa, apresenta bons resultados e distribuição mais homogênea que com pó seco. Portanto, a eficiência do produto fotocatalítico de concreto pode ser melhorada quando o semicondutor é aplicado como suspensão e não como pó seco;
- A degradação do poluente (NO) aumenta com a diminuição do teor de cimento nas peças. Este aumento da remoção de NO pode ser explicado em função das partículas finas de cimento

hidratado facilmente preencherem os espaços vazios no interior das amostras, reduzindo a superfície disponível para a reação de fotocatalise;

- Observa-se nos testes de degradação de NO_x com PPCs, que quanto maior a radiação na faixa de comprimento de onda do semiconductor, maior é a taxa de degradação de NO_x. Neste mesmo sentido, com maiores teores de TiO₂ incorporado nas argamassas, ocorre melhor efetividade das PPCs fotocatalíticas. De forma contrária, os aumentos da taxa de fluxo reduzem a taxa de degradação dos poluentes;
- Quanto à influência da umidade relativa do ar na degradação dos NO_x há divergências entre os estudos desenvolvidos. Alguns resultados apresentam com aumentos de umidade relativa do ar uma redução da taxa de degradação, e em outros há um ganho na eficiência das peças; e
- Atualmente, existem equipamentos de vibro-compressão dotados de sistemas de alimentação com duas cubas e gavetas, possibilitando a moldagem de peças de dupla camada (*double-cap*), ou seja, PPCs com uma camada superficial fotocatalítica.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA DA PESQUISA

Visando alcançar os objetivos propostos neste estudo, foi elaborado um planejamento experimental para produção das peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas e a verificação de sua eficiência na degradação de óxidos de nitrogênio (NO_x). Para tanto a pesquisa será desenvolvida nas seguintes etapas:

Etapa 1 – Estudo das Variáveis Climáticas do Estado de São Paulo – Definição das Condições de Ensaio: Nesta etapa foram estudadas as variáveis climáticas do Estado de São Paulo para estabelecimento das condições de radiação UV-A, umidade relativa do ar e a taxa de fluxo que foram realizados os ensaios da atividade fotocatalítica das PPCs na degradação dos NO_x.

Etapa 2 – Desenvolvimento do Aparato Para Medição da Atividade Fotocatalítica em PPCs: O objetivo desta etapa foi desenvolver um aparato para quantificar e avaliar a atividade fotocatalítica das PPCs com e sem adição de dióxido de titânio (TiO₂). Nesta etapa também foi definido o procedimento para o ensaio de degradação dos NO_x.

Etapa 3 – Caracterização dos Materiais: Esta etapa visou a caracterização física e química dos materiais constituintes das PPCs, assim como da argamassa fotocatalítica.

Etapa 4 – Dosagem e Produção das Peças Pré-Moldadas de Referência (Controle): Nesta etapa foram dosadas e moldadas as PPCs de referência (10x20x6 cm) sem a incorporação da argamassa com dióxido de titânio em sua superfície, e verificada sua eficiência na degradação dos NO_x.

Etapa 5 – Caracterização Mecânica da Argamassa Fotocatalítica: Esta etapa teve a finalidade de definir a granulometria e a dosagem utilizada para a argamassa fotocatalítica, avaliando também a influência da incorporação de TiO₂ em termos de resistência à compressão.

Etapa 6 – Produção e Avaliação das Peças Pré-Moldadas de Concreto (PPC) Fotocatalíticas: Nesta etapa foram produzidas as peças de concreto (10x20x6 cm) com argamassa fotocatalítica em sua superfície com diferentes espessuras (3, 6 e 10 mm), dois tipos de TiO₂ (anatase 10-30 nm e rutilo 10x40 nm) e porcentagens (3, 6 e 10 %) de

TiO₂. Ainda, foi realizado o ensaio de degradação dos NO_x e caracterizada a textura das peças através do ensaio de mancha de areia. Por último, foi selecionada em termos econômicos e de eficiência fotocatalítica, uma PPC (uma mistura de argamassa fotocatalítica) para a avaliação da influência das condições ambientais na degradação dos NO_x.

Etapa 7 - Estudo da Influência das Condições Ambientais na Degradação dos NO_x: Nesta etapa buscou-se verificar a interferência das diferentes condições ambientais (umidade relativa do ar, radiação UV-A e taxa de fluxo) na eficiência da peça selecionada na etapa 6, quanto à degradação dos NO_x.

3.1 ETAPA 1: ESTUDO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO

Segundo Hüsken *et al.* (2009), as principais variáveis climáticas que intervêm na eficiência de degradação dos NO_x são a umidade relativa, a taxa de fluxo e a radiação UV-A. Desta forma, esta etapa teve como objetivo estudar e definir os valores das variáveis climáticas (umidade, taxa de fluxo (relacionada com a velocidade dos ventos) e radiação UV-A) que foram utilizadas nos ensaios de degradação dos NO_x, para permitir maior aproximação laboratório-campo.

Para o estudo foram utilizados dados anuais (CETESB, 2008) meteorológicos e da radiação solar de cidades do Estado de São Paulo. Com estes dados, foi realizado um tratamento estatístico para definir os valores mais adequados a serem utilizados como padrões no ensaio de degradação dos NO_x.

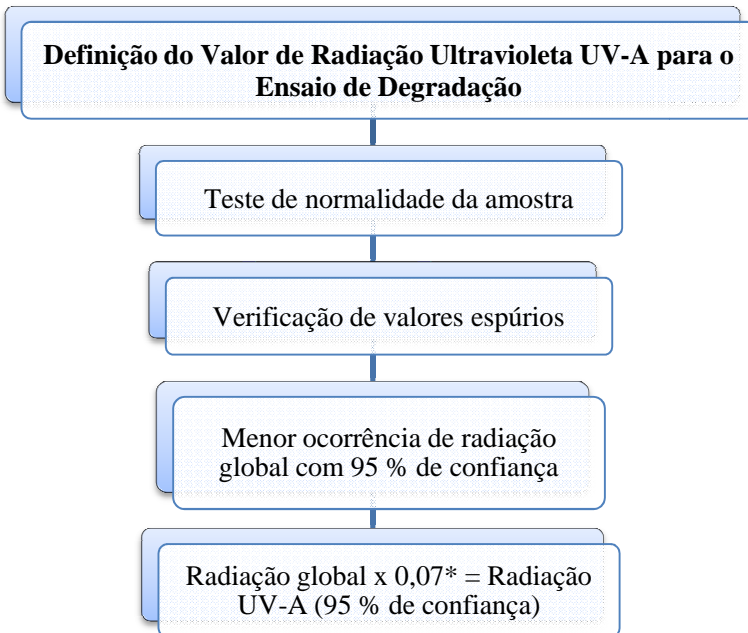
Justifica-se a utilização de dados climáticos do Estado de São Paulo por este apresentar grande densidade demográfica e sérios problemas de qualidade do ar, e também em observância à pesquisa, que se propõe o desenvolvimento de pavimentos fotocatalíticos para purificação do ar em grandes metrópoles.

3.1.1 Radiação Ultravioleta UV-A

Para o tratamento estatístico foram utilizados os dados anuais da radiação global das cidades de Paulínea, Bauru, Marília, Ribeirão Preto, São Paulo e Araçatuba no Estado de São Paulo. Estes são relativos à

média mensal de radiação global do ano de 2008 e podem ser observados no Anexo A – Dados da Radiação Global no Estado de São Paulo, da Cetesb (2008).

Lim *et al.* (2000), ressaltam que o aumento da intensidade luminosa aumenta a taxa de degradação do poluente. Assim, torna-se relevante, e a favor da segurança, realizar os ensaios de degradação de NOx sob uma radiação que apresente certa confiabilidade de ocorrer em campo. Portanto, o objetivo do tratamento estatístico dos dados foi obter o menor valor que pode ocorrer de radiação global com 95% de confiança (levando em consideração todas as estações do ano e dias ensolarados, nebulosos e chuvosos). Neste sentido, o tratamento estatístico foi realizado conforme a estrutura ilustrada na Figura 3.1.



*Segundo Santos (2007), o espectro solar é composto de 7 % de radiação UV-A (315-400 nm).

Figura 3.1 – Tratamento Estatístico dos Dados da Radiação Ultravioleta UV-A.

3.1.2 Umidade Relativa do Ar

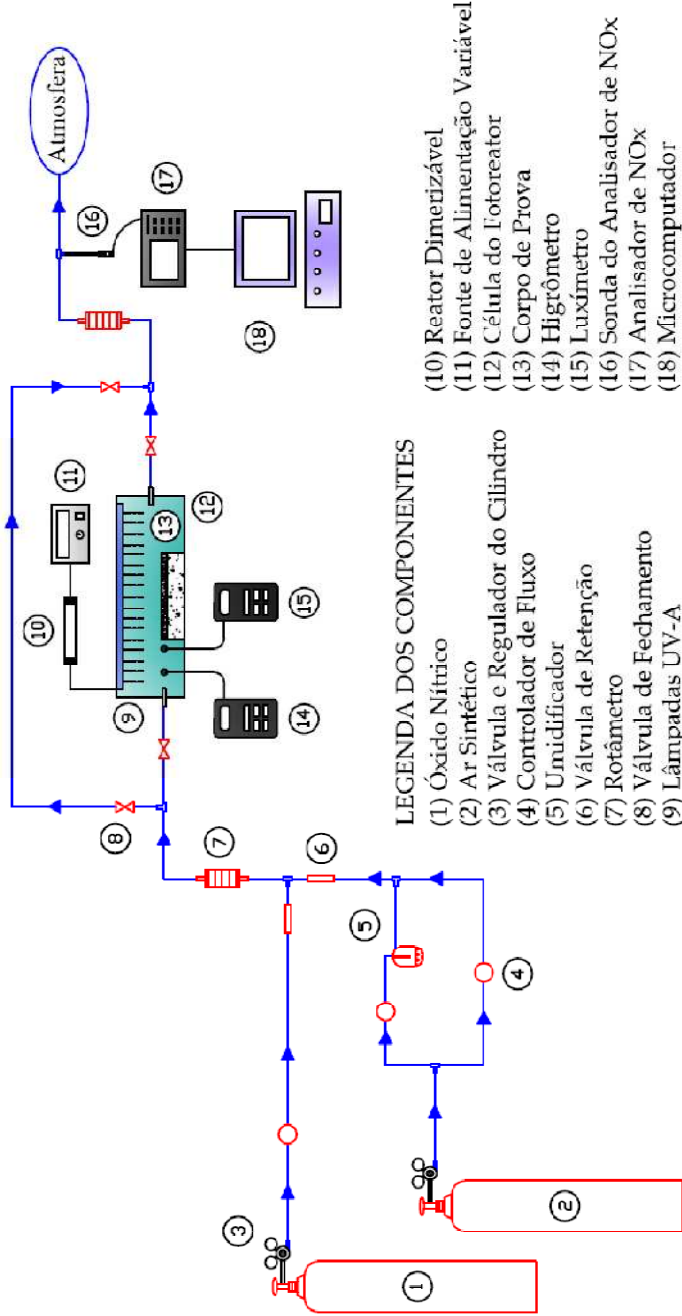
Para a umidade relativa do ar, foram utilizados dados da estação de Mirante de Santana do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) do município de São Paulo-SP. Os dados referem-se ao ano de 2008, monitorados às 15h. Considerando que o período de ativação dos blocos fotocatalíticos é durante o dia, justifica-se a utilização dos dados da umidade relativa do ar neste horário (15:00h). O valor de umidade relativa do ar utilizado no ensaio de degradação de NO_x foi a média das umidades diárias (às 15:00h) desde maio a setembro de 2008.

3.1.3 Taxa de Fluxo

Nesta etapa foi utilizada a média dos dados anuais (2008) da velocidade dos ventos na região metropolitana de São Paulo (RMSP), para estabelecer uma relação com a taxa de fluxo no ensaio. Neste sentido, considerando a velocidade do fluido (velocidade média anual dos ventos) em uma tubulação de 11,5 mm de diâmetro (tubulação do fotoreator) foi obtido o valor da vazão (fluxo de gases) para a realização do ensaio.

3.2 ETAPA 2: DESENVOLVIMENTO DO APARATO PARA MEDIÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Para poder quantificar e obter valores confiáveis das peças fotocatalíticas na degradação do NO_x, assim como estabelecer condições experimentais próximas aos parâmetros de campo, foi desenvolvido um aparato para verificação da atividade fotocatalítica conforme ilustrado na Figura 3.2. Nesta etapa também foi determinado o procedimento para o ensaio de degradação dos NO_x.



* Os componentes do aparato estão descritos no item 4.2.1

Figura 3.2 – Aparato Para Ensaio de Fotocatálise Desenvolvido Nesta Pesquisa.

3.3 ETAPA 3: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A terceira etapa do programa experimental foi desenvolvida conforme a estrutura ilustrada na Figura 3.3.

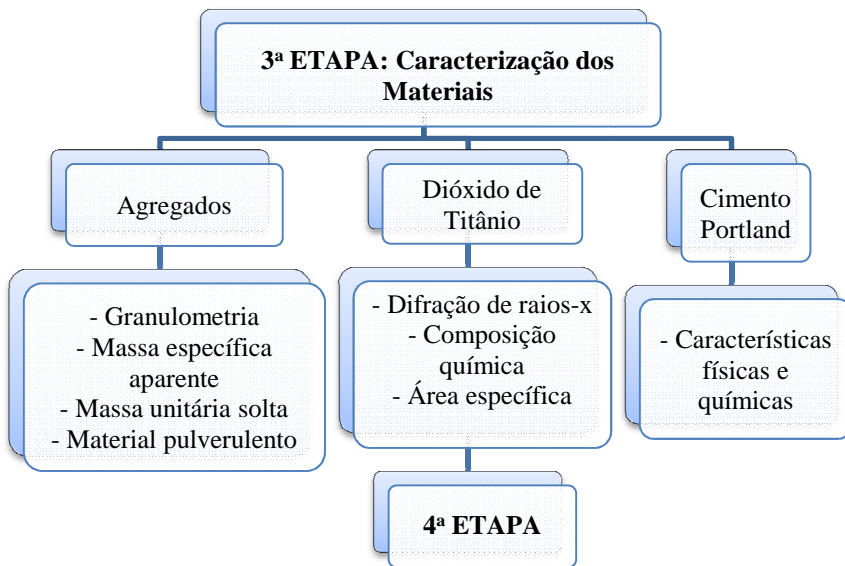


Figura 3.3 – Terceira Etapa: Caracterização dos Materiais das PPCs Deste Estudo.

3.3.1 Agregados

Para a composição granulométrica dos agregados foi utilizado pedrisco. Para a caracterização das propriedades físicas do pedrisco foram realizados os seguintes ensaios:

- Granulometria, módulo de finura e dimensão máxima característica: em conformidade com a *NBR NM-248 (2003)*: *Agregados – Determinação da Composição Granulométrica*;
- Massa específica aparente do pedrisco: em conformidade com a *NBR NM-53 (2003)*: *Agregado graúdo – Determinação da Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção da Água*;

- Massa unitária: em conformidade com a *NBR-7251 (1982): Agregado em Estado Solto – Determinação da Massa Unitária; e*
- Material pulverulento: em conformidade com a *NBR NM-46 (2003): Agregados – Determinação do Material Fino que Passa Através da Peneira 75 Micrômetro, por Lavagem.*

3.3.2 Dióxido de Titânio

Para este estudo, foram utilizados dois tipos de dióxido de titânio (TiO_2): anatase (10-30 nm) e rutilo (10x40 nm). Os ensaios de difração de raios-x, para obter os dados da rede cristalina e as características estruturais do TiO_2 foram realizados no Laboratório de Caracterização Microestrutural no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Quanto à composição química e a área específica da anatase e do rutilo estas foram obtidas junto ao fabricante (Nanostructured & Amorphous Materials, Inc - Houston, USA).

3.3.3 Cimento Portland

Para a produção das PPCs foi utilizado o Cimento Portland Composto com Pozolana - CP II Z 32, cujo produto é normalizado pela *NBR 11578 (1991) Versão Corrigida 1997: Cimento Portland Composto.*

As características físicas e químicas do cimento utilizado nesta pesquisa foram obtidas junto a Votorantim Cimentos.

3.4 ETAPA 4: DOSAGEM E PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA (CONTROLE)

O objetivo desta etapa foi obter uma dosagem para a peça pré-moldada de referência (sem argamassa fotocatalítica) e para a camada de base das PPCs fotocatalíticas que atinja uma resistência à compressão de 35 MPa. A Figura 3.4 ilustra a seqüência desta etapa.

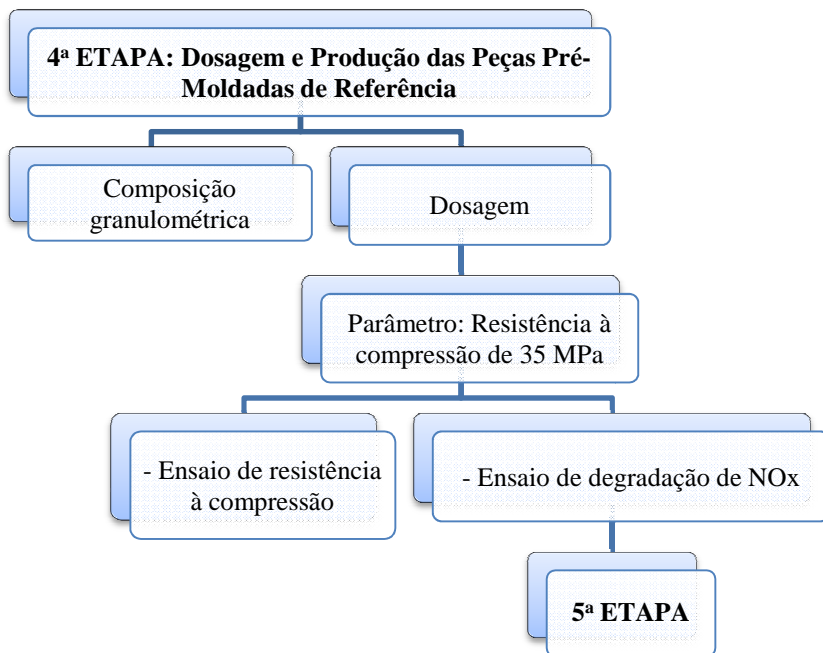


Figura 3.4 – Quarta Etapa: Dosagem e Produção das Peças Pré-Moldadas de Referência.

Quanto à composição granulométrica e dosagem das peças de concreto foi utilizada a metodologia experimental proposta por Oliveira (2004) (metodologia descrita na página 70).

Para a caracterização das propriedades da peça de referência foram realizados os seguintes ensaios:

- Resistência à compressão: em conformidade com a *NBR 9780 (1987): Peças de Concreto Para Pavimentação – Determinação da Resistência a Compressão; e*
- Ensaio de degradação dos NO_x: ensaio realizado com o aparato para verificação da atividade fotocatalítica (Figura 3.2) desenvolvido na segunda etapa. Para este ensaio foram produzidas 3 PPCs de 10x20x6 cm. O ensaio foi realizado sob as seguintes condições de teste (*condições definidas na etapa 1).

- Taxa de fluxo Q: *1,0 litro/min;
- Radiação UV-A: * $10,0 \pm 2 \text{ W/m}^2$;
- Umidade relativa: * $50 \pm 5 \%$;
- Tempo de Ensaio: 40 minutos; e
- Concentração de poluente (NOx): 20 ppmv.

3.5 ETAPA 5: CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ARGAMASSA FOTOCATALÍTICA

Essa etapa teve como finalidade definir a granulometria e a dosagem utilizada para a argamassa fotocatalítica e avaliar também a influência da incorporação do TiO_2 (10 %) nas propriedades mecânicas da argamassa, em termos de resistência a compressão. A Figura 3.5 estrutura a quinta etapa da metodologia.

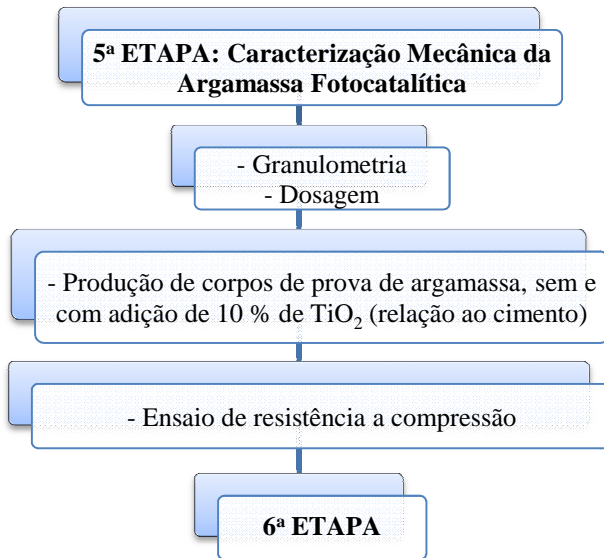


Figura 3.5 – Quinta Etapa: Caracterização Mecânica da Argamassa Fotocatalítica.

O método utilizado para a dosagem da argamassa fotocatalítica foi o de Oliveira (2004). Para o ensaio de resistência à compressão da argamassa

fotocatalítica foi utilizada a seguinte norma:

- Resistência à compressão: em conformidade com a *NBR 7215 (1996): Resistência a Compressão do Cimento Portland*.

3.6 ETAPA 6: PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DAS PPCs FOTOCATALÍTICAS

Com o intuito de obter peças fotocatalíticas com alta eficiência na degradação de óxidos de nitrogênio (NOx) e avaliar a influência da espessura da argamassa, da porcentagem e tipo de TiO₂ incorporados, nesta etapa foram produzidos dois grupos de peças fotocatalíticas (10x20x6 cm).

O primeiro grupo foi preparado com rutilo (10x40 nm) e o segundo grupo, com adição de anatase (10-30 nm). Para o primeiro grupo foi variada a espessura (3, 6 e 10 mm) de argamassa fotocatalítica, assim como os teores de TiO₂ (3, 6 e 10 %) adicionados. Para o segundo grupo foram produzidas algumas peças para a comparação de eficiência do TiO₂ rutilo com o TiO₂ anatase, conforme Tabela 3.1. O teor de dióxido de titânio (TiO₂) incorporado é em relação ao peso de cimento.

Tabela 3.1 – Grupos das Peças Fotocatalíticas

Grupo	Tipo de TiO ₂	Espessura da Argamassa (mm)	Teor de TiO ₂ (%)	Nº CPs
1	Rutilo	3 mm	3 %	3
			6 %	3
			10 %	3
		6 mm	3 %	3
			6 %	3
			10 %	3
		10 mm	3 %	3
			6 %	3
			10 %	3
2	Anatase	3 mm	3 %	3
			6 %	3
		10 mm	10 %	3
			10 %	3

Após a produção das peças foi realizado o ensaio de degradação de

óxidos de nitrogênio (NO_x) com as seguintes condições de teste (*condições definidas na etapa 1):

- Taxa de fluxo Q: *1,0 litro/min;
- Radiação UV-A: *10,0 ± 2 W/m²;
- Umidade relativa: *50 ± 5 %;
- Tempo de Ensaio: 40 minutos; e
- Concentração de poluente (NO_x): 20 ppmv.

Nesta etapa, foi também caracterizada a textura das PPCs fotocatalíticas com o ensaio de mancha de areia conforme a norma:

- Ensaio de Mancha de Areia (adaptado): em conformidade com a *ASTM-E-965 (1996): Test For Measuring Surface Macrotecture Depth Using a Sand Volumetric Technique*.

Depois de realizados todos os ensaios foi selecionada, em termos de custos e de eficiência na fotocatalise, uma PPC (mistura produzida) fotocatalítica para a avaliação da influência das condições ambientais na degradação dos NO_x (etapa 7).

Esta etapa foi estruturada conforme a Figura 3.6.

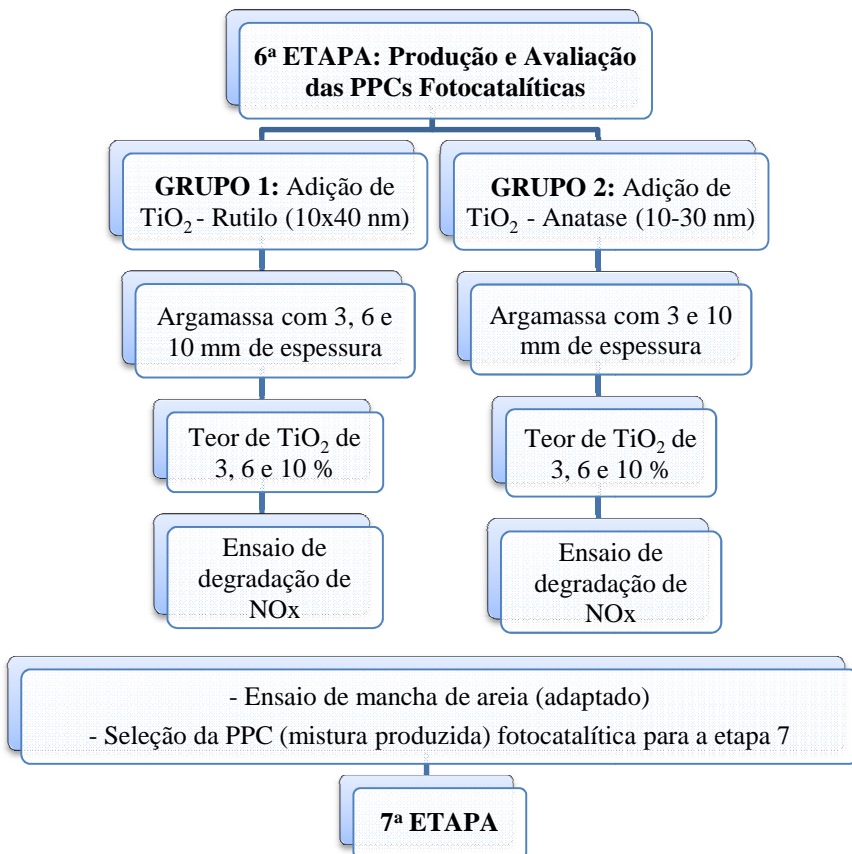


Figura 3.6 – Sexta Etapa: Produção e Avaliação das PPCs Fotocatalíticas.

3.7 ETAPA 7: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NA DEGRADAÇÃO DOS NO_x

Nesta etapa da pesquisa buscou-se verificar a eficiência da peça (mistura) selecionada na etapa 6 sob diferentes condições de ensaio, representando as diferentes condições ambientais que se tem em campo. Logo, realizou-se o ensaio de degradação dos NO_x em 27 diferentes situações dadas pela variação da umidade relativa do ar, da radiação UV-A e da taxa de fluxo, como mostra a Tabela 3.2

Tabela 3.2 – Avaliação de Degradação dos NO_x Para Diferentes Condições de Ensaio

Parâmetro Alterado		
Taxa de Fluxo (l/min)	Umidade Relativa do Ar ($\pm 5\%$)	Radiação UV-A ($\pm 2\text{ W/m}^2$)
1	30	10
		25
		40
	50	10
		25
		40
	70	10
		25
		40
3	30	10
		25
		40
	50	10
		25
		40
	70	10
		25
		40
5	30	10
		25
		40
	50	10
		25
		40
	70	10
		25
		40

O programa experimental dessa etapa foi estruturado de acordo com a Figura 3.7.

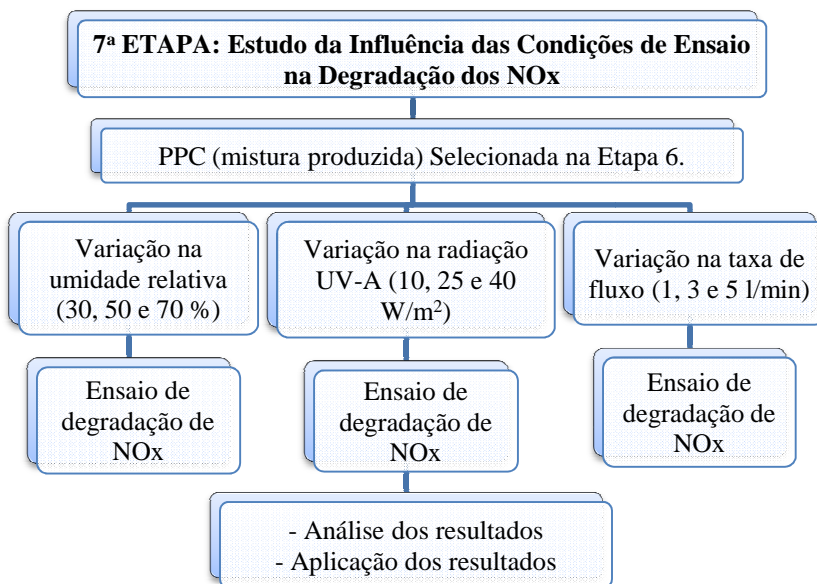


Figura 3.7 – Sétima Etapa: Estudo da Influência das Condições de Ensaio na Degradação dos NOx.

CAPÍTULO 4 - APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 ESTUDO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENSAIO

A seguir são apresentados os resultados do tratamento estatístico realizado, e a determinação das condições ambientais que foram estabelecidas no ensaio de degradação dos óxidos de nitrogênio (NOx).

4.1.1 Radiação Ultravioleta UV-A

O tratamento estatístico realizado com os dados anuais (2008) da radiação global das cidades do Estado de São Paulo resumiu-se na verificação da normalidade da amostra, na verificação de valores atípicos, e na definição do menor valor que pode ocorrer de radiação global com 95 % de confiança.

4.1.1.1 Teste de Normalidade

O teste de normalidade da amostra foi realizado pelo método de Kolmogorov-Smirnov, e alguns resultados podem ser visualizados na Tabela 4.1. A Tabela completa com toda amostra é apresentada no Anexo B – Teste de Normalidade da Amostra.

Tabela 4.1 – Teste de Normalidade

Radiação (W/m²)	i	Xi	Zi	P(Z<Zi)	i/n	Diferença
168	1	129	-1,94	0,0260	0,019	0,007
165	2	133	-1,85	0,0323	0,038	0,006
.
.
.
178	27	222	0,27	0,6074	0,519	0,088
.
.
.
256	51	281	1,68	0,9533	0,981	0,027
256	52	318	2,56	0,9948	1,000	0,005

N (amostra) = 52;
 Média = 210,56 W/m²;
 Desvio Padrão = 41,982;
 Maior Diferença = 0,088 (Tabela 4.1); e
 $D_{\alpha=0,05} = 0,1229$ (Tabela do Anexo C – Teste de Normalidade Kolmogorov-Smirnov).

Como $0,1229 > 0,088$, pode-se afirmar com 95 % de confiança que se aceita a hipótese de normalidade da amostra pelo método de Kolmogorov-Smirnov.

4.1.1.2 Verificação de Valores Espúrios

Em observância à Tabela apresentada no Anexo B, o valor que mais se afasta da média é o 318. Logo, este valor é suspeito de atípico. A verificação é realizada conforme a equação 22.

$$T = \frac{x - \bar{x}}{s} = \frac{318 - 210,56}{41,982} = 2,56 \quad (22)$$

onde:

x = é o valor suspeito de ser atípico;

\bar{x} = é a média; e

s = é o desvio padrão.

Através da Tabela apresentada no Anexo D – Tabela de Valores Extremos, levando em conta a confiabilidade ($\alpha=0,05$) e o tamanho da amostra tem-se:

$$T_{\text{máx}, \alpha=0,05} = 2,96.$$

Como $T_{\text{máx}} = 2,96 > T = 2,56$, pode-se afirmar com 95 % de confiança que o valor 318 não é espúrio.

4.1.1.3 Menor Valor que Pode Ocorrer de Radiação Global Com 95 % de Confiança

Com base na amostra, a menor radiação que pode ocorrer com 95 % de segurança é definida com se segue:

Média = 210,56 W/m²; e
Desvio Padrão = 41,982.

Conforme Tabela contida no Anexo E – Tabela de Distribuição Normal, levando em conta a confiabilidade ($\alpha=0,05$) tem-se:

$$Z_{\alpha=0,05} = -1,645.$$

$$Z = \frac{x - \bar{x}}{s} \rightarrow -1,645 = \frac{x - 210,56}{41,982} \rightarrow x = 141,50 \text{ W/m}^2 \quad (23)$$

onde:

x = é o menor valor que pode ocorrer com 95 % de confiança;

\bar{x} = é a média; e

s = é o desvio padrão.

Pode-se afirmar com 95 % de confiança que o menor valor da radiação média global que pode ocorrer na RMSP é de 141,50 W/m².

Conforme Santos (2007), o espectro solar é composto de 7 % de radiação na faixa ultravioleta UV-A (315-400 nm). Assim, pode-se assegurar com 95 % de confiabilidade que o menor valor de radiação UV-A que pode ocorrer na RMSP é de 9,9 \approx 10 W/m² (7% de 141,50 W/m²).

4.1.2 Umidade Relativa do Ar

Para definição da umidade relativa do ar, utilizaram-se dados da estação de Mirante de Santana do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) do município de São Paulo-SP. Os dados referem-se ao ano de 2008, monitorados às 15h e podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Umidade Relativa às 15h (Estação Mirante de Santana em São Paulo-SP)

Dias	Meses				
	Mai (%)	Jun (%)	Jul (%)	Ago (%)	Set (%)
1	78	87	39	28	39
2	93	68	56	40	24
3	52	49	70	77	22
4	51	71	47	52	16
5	53	46	43	81	47
6	35	42	46	74	32
7	30	49	34	65	61
8	38	35	21	86	74
9	65	40	36	84	62
10	70	55	43	65	32
11	66	59	50	-	23
12	69	44	50	-	50
13	71	52	39	83	53
14	57	37	27	60	81
15	50	55	31	53	86
16	40	61	27	20	82
17	67	56	29	26	61
18	43	37	33	24	48
19	31	58	30	26	53
20	31	41	25	21	72
21	29	86	29	27	65
22	39	70	27	64	34
23	31	83	27	75	57
24	43	81	43	52	74
25	48	76	59	27	62
26	41	52	33	43	64
27	35	62	44	30	62
28	33	48	26	23	61
29	72	41	20	58	56
30	83	45	27	81	63
31	65	-	26	59	-

(Fonte: INMET *apud* CETESB, 2008)

Considerando que o período de ativação das PPCs fotocatalíticas é durante o dia, serão utilizados os dados da umidade relativa do ar às 15h. Com base nos dados apresentados na Tabela 4.2, obteve-se um

valor médio de umidade relativa do ar de maio a setembro de 2008 de 50,12 %.

4.1.3 Taxa de Fluxo

Com objetivo de correlacionar a taxa de fluxo de gases com a velocidade dos ventos, utilizou-se os dados anuais (2008) da velocidade dos ventos na região metropolitana de São Paulo (RMSP) para estabelecer essa relação. As velocidades médias mensais dos ventos na RMSP podem ser observadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Velocidade Média Mensal dos Ventos na RMSP

Ano 2008 Meses	Velocidade (m/s) – (km/h)
Janeiro	1,9 – 6,84
Fevereiro	1,8 – 6,48
Março	1,7 – 6,12
Abril	1,6 – 5,76
Maio	1,6 – 5,76
Junho	1,6 – 5,76
Julho	1,5 – 5,40
Agosto	1,7 – 6,12
Setembro	1,9 – 6,84
Outubro	1,9 – 6,84
Novembro	2,0 – 7,20
Dezembro	1,8 – 6,48

(Fonte: CETESB, 2008)

Com base nos dados apresentados na Tabela 4.3, obteve-se um valor médio dos ventos no ano de 2008 de 1,75 m/s ou 6,3 km/h. Logo, estabelecendo-se uma relação entre esta velocidade de fluido em uma tubulação de 11,5 mm de diâmetro (tubulação do fotoreator projetado) a vazão é de aproximadamente 1,1 l/min.

4.1.4 Definição das Condições de Ensaio de Atividade Fotocatalítica Para Degradação dos NOx

Com base no estudo realizado das variáveis climáticas (radiação, umidade relativa do ar e velocidade do vento) no Estado de São Paulo, estabeleceu-se como condições de teste de degradação de NOx os seguintes valores:

- Taxa de fluxo Q: 1,0 litro/min;
- Radiação UV-A: $10,0 \pm 2 \text{ W/m}^2$;
- Umidade relativa: $50 \pm 5 \%$;
- Tempo de Ensaio: 40 minutos; e
- Concentração de poluente (NO_x): 20 ppmv.

A concentração de poluente (NO_x) definida para o ensaio foi de 20 ppmv devido a precisão do analisador de NO_x que é de 1 ppmv. Desta forma, com concentrações menores a confiabilidade dos resultados diminuiria e com concentrações maiores o consumo de poluente seria muito grande encarecendo a pesquisa.

Quanto ao tempo de ensaio, foi definido o menor tempo possível, para reduzir o consumo de poluente e o custo do ensaio. Assim, o ensaio foi definido em 40 min.

4.2 DESENVOLVIMENTO DO APARATO PARA MEDIÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA EM PPCs

4.2.1 Aparato Para Medição da Atividade Fotocatalítica Em PPCs

O aparato desenvolvido para a avaliação e quantificação da degradação dos NO_x pode ser visualizado a Figura 4.1.



Figura 4.1 – Aparato Para Avaliação da Degradação de NO_x Desenvolvido Nesta Pesquisa.

O aparato é composto de três sistemas principais:

4.2.1.1 Sistema de Gases

O sistema de gases é responsável pelo controle e transporte dos gases até o fotoreator e, em seguida, à atmosfera. Este sistema é composto por cilindros de ar sintético (79,5 % de N₂ e 20,5 % de O₂) e óxido nítrico (NO) com concentração de 500 ppmv estabilizado em nitrogênio (N₂), simulando desta forma a composição da atmosfera poluída no fotoreator. A tubulação foi constituída por mangueiras de poliuretano e conexões de engate rápido.

A partir de controladores de fluxo instalados na tubulação é calibrada a concentração de poluente (ppmv) e a umidade relativa do ar (%) desejadas para o ensaio.

Com rotâmetros dispostos ao longo da tubulação é controlada a taxa de fluxo do fluido (l/min). A porcentagem de umidade relativa do ar desejada é obtida pela quantidade de ar que passa por um umidificador ligado a tubulação de ar sintético. Ela é controlada através de um medidor de umidade relativa instalado no interior da célula do fotoreator.

4.2.1.2 Célula do Fotoreator

A célula do fotoreator desenvolvida é constituída em MDF (*Medium Density FiberBoard*) com espessura de 2 mm, com revestimento laminado.

Para possibilitar a realização de ensaios futuros com diversas quantidades de PPC e placas (betuminosas) de 40x60 cm moldadas na mesa compactadora LCPC, a célula foi construída com as seguintes dimensões efetivas: 100x60x20 cm, apresentando-se em duas partes, a superior (tampa) e a inferior (base).

Quanto à tampa (parte superior), (Figura 4.2) esta é responsável pela emissão da radiação UV-A sobre o corpo de prova. Ela dispõe de quatro lâmpadas de 30 W (comprimento de 90 cm e radiação UV-A 315-400 nm) conectadas a um reator dimerizável e este, a uma fonte de alimentação variável (0 a 10 volts), onde através da variação da voltagem é alterada a intensidade luminosa.

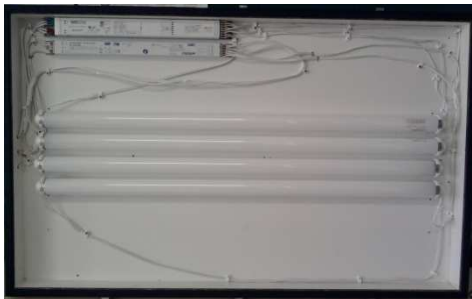
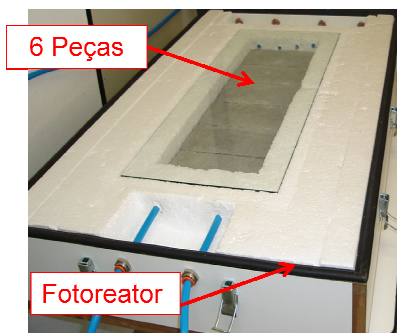


Figura 4.2 – Parte Superior Interna da Célula do Fotoreator Desenvolvido Nesta Pesquisa.

Ao fotoreator é conectado um luxímetro e um higrômetro com a finalidade de medir a intensidade luminosa e a umidade relativa incidente no corpo de prova.

Quanto à base da célula do fotoreator (parte inferior) (Figura 4.3), ela foi adaptada para a colocação de 6 corpos de prova, e por ela é que passará o fluxo de gases e ocorrerão as reações químicas e, conseqüentemente, a degradação do poluente NO_x.

Para estabelecer um fluxo no interior da célula do fotoreator mais próximo possível de um escoamento laminar, foi colocada uma placa de vidro sobre as PPCs, delimitando, desta forma, uma seção transversal para passagem dos gases de 5x20 cm, minimizando o movimento caótico das partículas no interior da célula do fotoreator.



o Fotoreator

Entre a interface das duas partes da célula do fotoreator (tampa e base) há uma borracha para vedação. Para o fechamento da célula do fotoreator e para permitir a perfeita adesão entre a tampa e a base foram colocados grampos de pressão, conforme Figura 4.4.



Figura 4.4 – Vista Exterior da Célula do Fotoreator Desenvolvido Nesta Pesquisa.

4.2.1.3 Sistema de Análise e Aquisição de dados

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

4.2.1.4 Calibração da Radiação UV-A

Inicialmente o fotoreator foi construído com um sistema de radiação UV-A composto por duas lâmpadas (30 W). Contudo, depois de realizado o mapeamento da incidência da radiação no interior da célula do fotoreator, verificou-se grande heterogeneidade e picos de luminosidade. Esses picos de radiação são caracterizados pela falta de qualidade das lâmpadas fabricadas no Brasil e pela diferente intensidade luminosa emitida de lâmpada para lâmpada. A Figura 4.5 ilustra essa problemática.

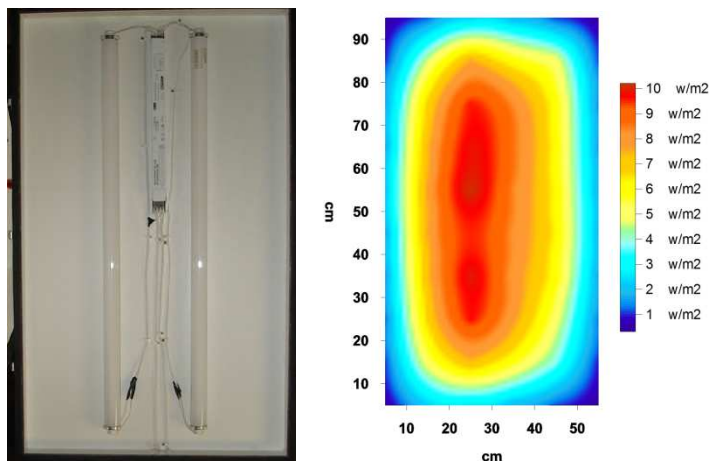


Figura 4.5 – Incidência da Radiação UV-A Com 2 Lâmpadas.

Com a preocupação de estabelecer uma radiação mais uniforme na célula do fotoreator, foram adicionadas mais duas lâmpadas, totalizando 4 lâmpadas de 30 W. O mapeamento da radiação UV-A mostrou melhor uniformidade da incidência da radiação na célula visualizada na Figura 4.6.

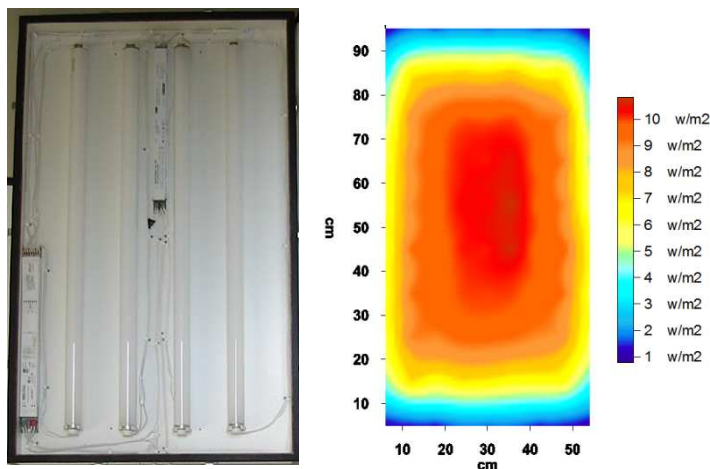


Figura 4.6 – Incidência da Radiação UV-A Com 4 Lâmpadas.

Em função da definição de adaptar a célula do fotoreator para seis PPCs

de 10x20x6 cm, as lâmpadas foram relocadas, situando-as ao centro da tampa. A configuração final do sistema e a incidência da radiação UV-A no interior do fotoreator para ensaios com $10 \pm 2 \text{ W/m}^2$ é apresentada na Figura 4.7. Ainda, nesta Figura, pode-se observar para os ensaios que foram conduzidos com 3 PPCs fotocatalíticas a locação das peças na região de maior uniformidade de radiação UV-A.

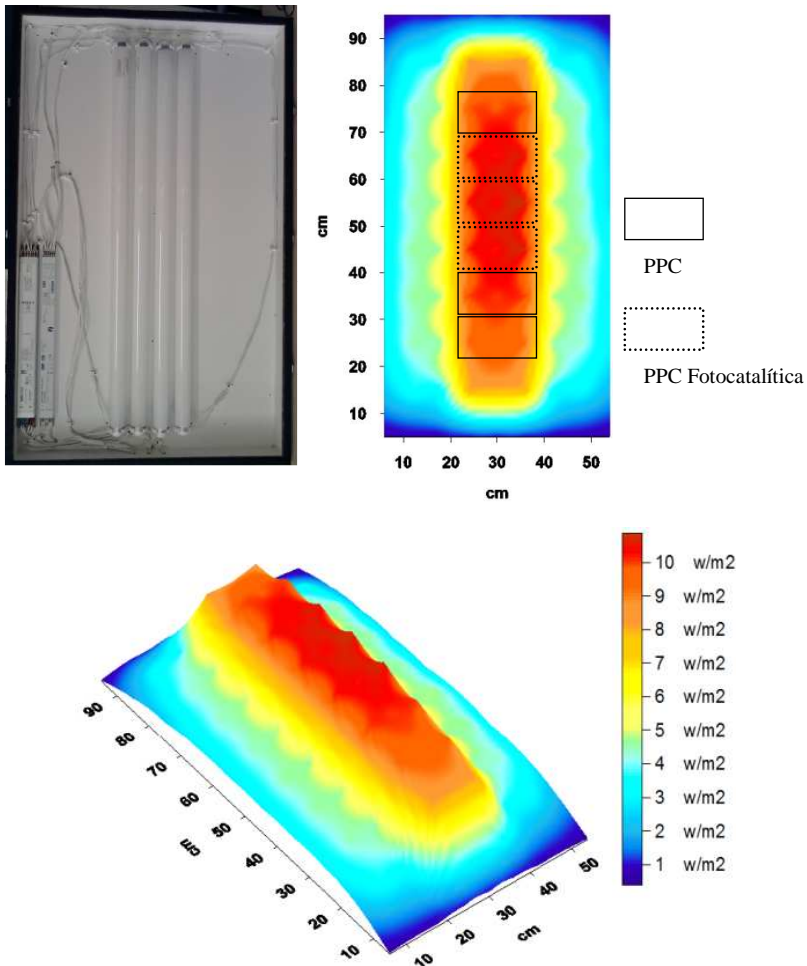


Figura 4.7 – Configuração Final do Sistema de Radiação UV-A.

Conforme mostra a Figura 4.7 as três geometrias tracejadas em planta representam a locação das três PPCs fotocatalíticas (600 cm^2) no interior do fotoreator, região na qual a incidência da radiação UV-A é entorno de 10 W/m^2 . Pelo fato das quatro lâmpadas (UV-A) estarem dispostas na parte central da célula do fotoreator o mapeamento da radiação UV-A indica maior homogeneização de radiação no centro e menor incidência nas extremidades da célula.

4.2.2 Procedimento de Ensaio

O procedimento de ensaio para a avaliação fotocatalítica das PPCs na degradação de NO_x foi definido da seguinte forma:

Inicialmente é realizada a calibração do sistema para as condições de ensaio desejadas, em termos de concentração inicial de poluente (ppmv), umidade relativa do ar (%), taxa de fluxo (l/min) e radiação UV-A (W/m^2). Estas condições são ajustadas da seguinte forma:

- 1) Radiação UV-A (W/m^2): esta é aferida através de uma fonte de alimentação variável ligada aos reatores dimerizáveis das lâmpadas. À medida que vai aumentando a voltagem (0-10 volts), a intensidade luminosa também aumenta (1-100 %). Desta forma, com um luxímetro (UV-A) posicionado no interior da célula do fotoreator, vai-se medindo a radiação incidente nas peças e determina-se a voltagem necessária para estabelecer a radiação UV-A desejada em W/m^2 .
- 2) Taxa de Fluxo (l/min): após definida a radiação UV-A, calibra-se a taxa de fluxo (vazão). Com um rotâmetro posicionado antes da célula do fotoreator é fixado o fluxo em l/min que se deseja.
- 3) Concentração de NO_x (ppmv): estabelecida a taxa de fluxo é realizada a calibração da concentração de poluente (NO_x) que se deseja. Esta é realizada da seguinte maneira: com o analisador de gases disposto no final da tubulação é verificada a concentração do poluente em tempo real. Desta forma, é dosada por tentativa a quantidade de ar sintético e óxido nítrico (NO) necessária para se obter a concentração de poluente desejada em ppmv.

- 4) Umidade Relativa do Ar (%): analogamente à concentração de poluente, com um higrômetro no interior do fotoreator é verificada a umidade relativa do ar em tempo real. Então, determina-se sobre a quantidade de ar sintético já definida, a porcentagem que deve passar pelo umidificador, necessária para estabelecer a umidade requerida.

Após os ajustes dos parâmetros o ensaio é iniciado. Ele consiste na exposição das peças a um ambiente poluído no interior do fotoreator por 40 min. Os 40 min de ensaio são caracterizados por três estágios.

- 1) 1º Estágio: este estágio tem uma duração de 5 min onde não há incidência de radiação UV-A. O objetivo deste estágio é comprovar que não ocorrer as degradações de NO_x sem radiação UV-A.
- 2) 2º Estágio: o segundo estágio tem uma duração de 25 min com incidência de radiação UV-A. O tempo de duração deste estágio foi definido com base em ensaios preliminares, onde se verificou que o tempo necessário para as peças atingirem sua efetividade máxima era entorno de 20 min.
- 3) 3º Estágio: neste último estágio a radiação UV-A é desligada por 10 min, ou seja, até o fim do ensaio. Da mesma forma que no segundo estágio, esses 10 min sem radiação foram definidos com base em ensaios preliminares, onde se mostrou necessário entorno de 5 min para que cessassem todas as reações de fotocatalise heterogênea nas peças.

Durante a realização do ensaio, a concentração de NO_x é monitorada a cada 2 segundos, após o teste, os dados ficam armazenados em um banco de dados no computador.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Agregado Mineral

Para a produção das peças pré-moldadas de concreto foi utilizado como agregado um pedrisco de origem granítica, fornecido pela empreiteira IVAI da jazida localizada na região de Paulo Lopes-SC, Km 265 da BR 101-SC.

A Tabela 4.4 apresenta as porcentagens passantes em cada peneira, assim como o módulo de finura e o diâmetro máximo e mínimo do agregado. Na Tabela 4.4 ainda é apresentada a curva teórica, ou seja, a granulometria que atende o critério de máxima densidade de Fuller, representado pela equação 24.

$$Y = 100 (d / D)^n \quad (24)$$

onde:

Y = porcentagem passante pela peneira de abertura d;

d = abertura da peneira (mm);

D = tamanho máximo do agregado (mm); e

n = expoente.

Tabela 4.4 – Granulometria do Pedrisco Usado Neste Estudo

Pedrisco			
Peneira	Abertura (mm)	Curva Teórica % Passante	% Passante Acumulada
3/8"	9,5	100	100
¼"	6,3	83,12	94,14
nº 4	4,8	73,55	81,75
nº 8	2,4	53,84	58,63
nº 16	1,2	39,41	43,04
nº 30	0,6	28,85	28,59
nº 50	0,3	21,12	18,72
nº 100	0,15	15,46	12,37
nº 200	0,075	11,32	8,24
Módulo de Finura			3,57
Diâmetro Máximo (mm)			9,5
Diâmetro Mínimo (mm)			< 0,075
Expoente (n) Fuller			0,45

A Figura 4.8 apresenta a granulometria do pedrisco e a curva teórica de máxima densificação para $D_{\text{máx}} = 9,5$ mm. Em síntese, percebe-se que o pedrisco apresenta uma boa distribuição granulométrica, com grande proximidade da curva teórica de máxima densificação.

Ainda, na Figura 4.8 é apresentada a granulometria para a camada superficial das PPCs fotocatalíticas, sendo esta granulometria a do pedrisco passante na peneira nº 4 até o fundo. Objetivou-se tirar a parte

mais graúda da granulometria para possibilitar a produção de peças fotocatalíticas com uma camada superficial de 3 mm de espessura.

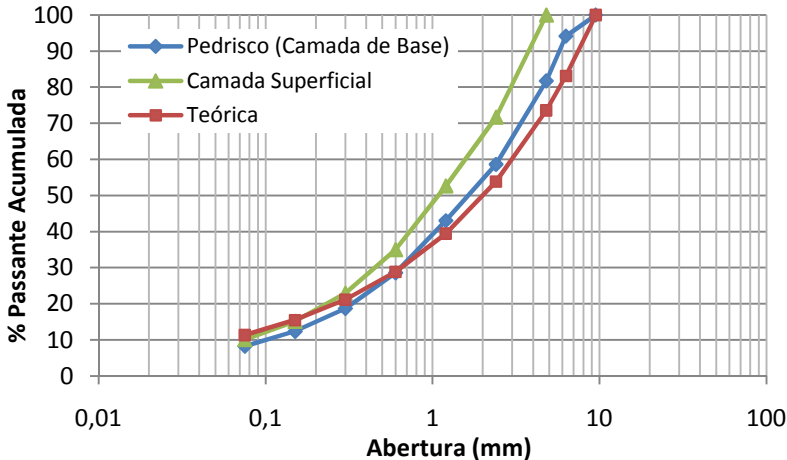


Figura 4.8 – Curva Granulométrica.

Quanto às características físicas do pedrisco, estas podem ser visualizadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características Físicas do Pedrisco Usado Neste Estudo

Características Físicas	
Material pulverulento (%)	7,79
Massa específica aparente do agregado saturado superfície seca (kg/dm^3)	2,64
Massa unitária solta do agregado seco (kg/dm^3)	1,53

4.3.2 Dióxido de Titânio (TiO_2)

Em relação ao dióxido de titânio, foi utilizado na pesquisa o rutilo nanométrico 10x40 nm (diâmetro x comprimento) e a anatase 10-30 nm (diâmetro), vendido pela empresa norte americana Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. Pode-se observar a estrutura cristalina do rutilo e da anatase através da difração de raios-x apresentada nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente.

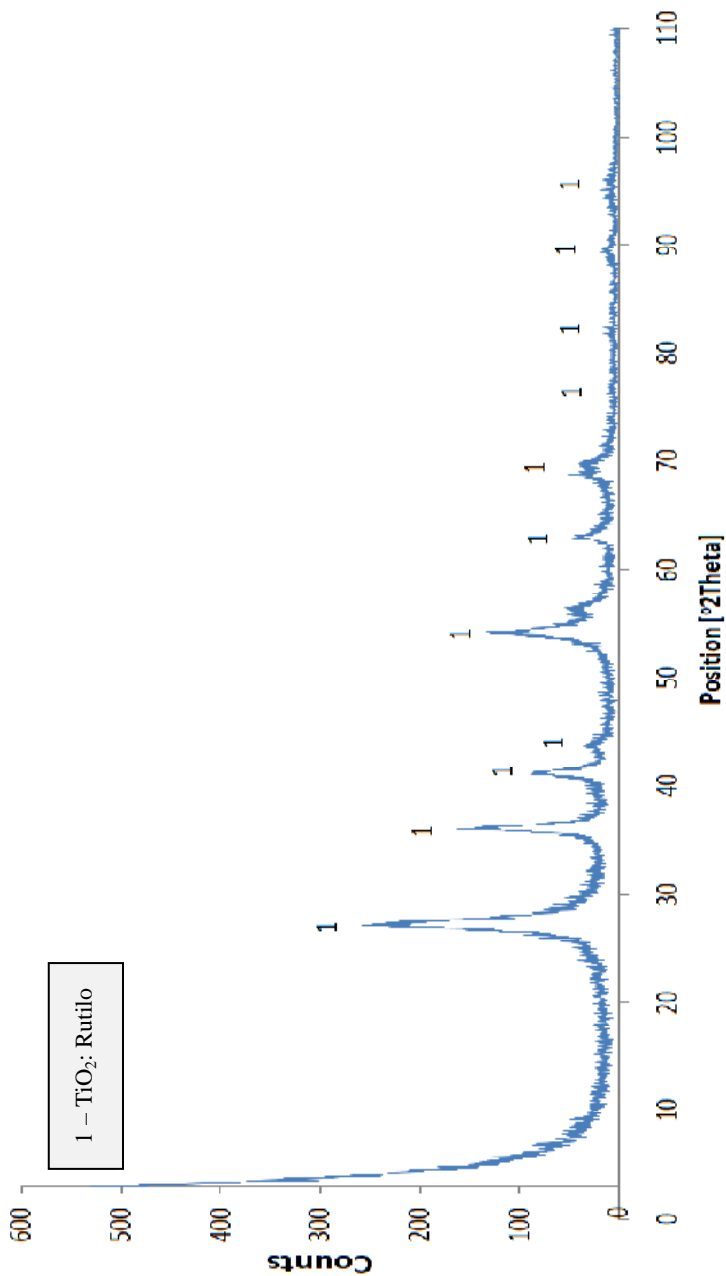


Figura 4.9 – Difração de Raios-x do Rutilo 10x40 nm Usado Neste Estudo.

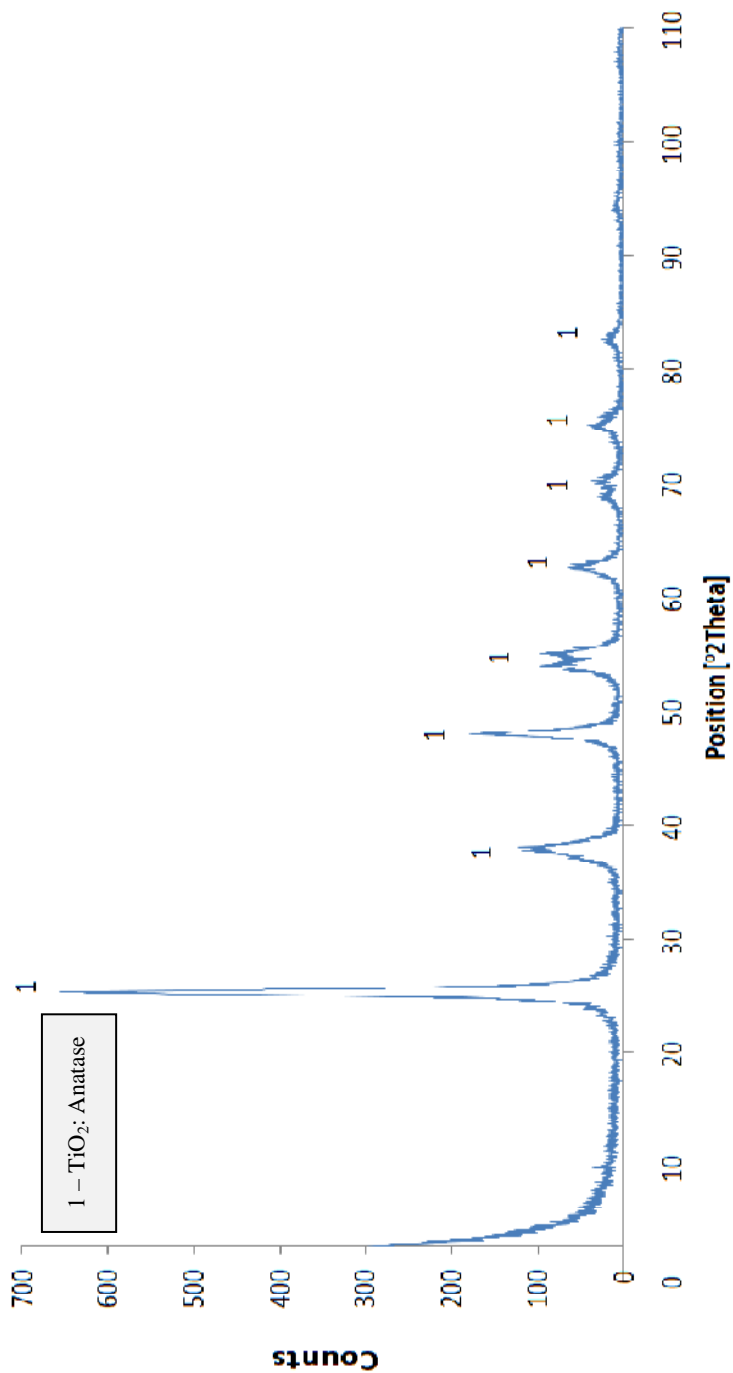


Figura 4.10 – Difração de Raios-x da Anatase 10-30 nm Usada Neste Estudo.

Nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentadas as características físicas e químicas do rutilo e anatase fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.6 – Características Físicas e Químicas do Rutilo (10x40 nm) Usado Neste Estudo

Características		
Físicas	Superfície Específica ($\pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$)	150
	Densidade Real	4,23
Químicas	Alumínio - Al (%)	0,002
	Cálcio - Ca (%)	0,001
	Cloro - Cl (%)	0,004
	Ferro - Fe (%)	0,002
	Magnésio - Mg (%)	0,0015
	Sódio - Na (%)	0,001

(Fonte: NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, 2010)

Tabela 4.7 – Características Físicas e Químicas da Anatase (10-30 nm) Usada Neste Estudo

Características		
Físicas	Superfície Específica (m^2/g)	200-220
	Densidade Real	3,9
Químicas	Alumínio - Al (ppmv)	≤ 17
	Magnésio - Mg (ppmv)	≤ 65
	Silício - Si (ppmv)	≤ 120
	Cálcio - Ca (ppmv)	≤ 75
	Enxofre - S (ppmv)	≤ 130
	Nióbio - Nb (ppmv)	≤ 80

(Fonte: NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, 2010)

4.3.3 Cimento

A composição do cimento utilizado na pesquisa e as características químicas, físicas e mecânicas podem ser verificadas nas Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente.

Tabela 4.8 – Composição do Cimento CP II-Z-32

Tipo	Sigla	Classe	Clinker + Gesso	Calcário	Pozolana
II	CP II Z	32	76 a 94 %	0 a 10 %	6 a 14 %

(Fonte: VOTORANTIM CIMENTOS, 2010)

Tabela 4.9 – Características Químicas, Físicas e Mecânicas do Cimento CP II-Z-32

Ensaio		Junho 2010
Características Químicas	Perda ao Fogo – PF (%)	5,43
	Óxido de Magnésio – MgO (%)	5,76
	Anidrido Sulfúrico – SO ₃ (%)	2,79
	Resíduo Insolúvel – RI (%)	11,2
	Equivalente Alcalino em Na ₂ O (%)	0,72
Características Físicas e Mecânicas	Área Específica Blaine (m ² /kg)	372
	Massa Específica (g/cm ³)	2,97
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,075 mm (%)	2,3
	Finura – Resíduo na Peneira de 0,044 mm (%)	11,3
	Água da Pasta de Consistência Normal (%)	27,9
	Índice de Pega (min)	257
	Fim de Pega (min)	335
	Expansibilidade de Le Chatelier – A Quente (mm)	0,73
	Resistência à Compressão aos 3 dias de Idade (MPa)	24,0
	Resistência à Compressão aos 7 dias de Idade (MPa)	28,4
Resistência à Compressão aos 28 dias de Idade (MPa)	35,8	

(Fonte: VOTORANTIM CIMENTOS, 2010)

4.4 DOSAGEM E PRODUÇÃO DAS PEÇAS PRÉ-MOLDADAS DE REFERÊNCIA (CONTROLE)

Após a caracterização dos materiais, foi definida a composição granulométrica e a proporção de materiais para a confecção das peças pré-moldadas de referência (sem argamassa fotocatalítica), que também será usada para as PPCs fotocatalíticas.

4.4.1 Dosagem

A dosagem do concreto foi realizada conforme o método proposto por Oliveira (2004), como critério adotado, buscou atingir uma resistência a compressão maior que 35 MPa, com objetivo de atender a NBR-9781 (1987) e assim, possibilitar a utilização das peças pré-moldadas de concreto em vias de baixo e médio volume de tráfego.

Conforme o método proposto por Oliveira (2004), a moldagem das peças para o estudo de dosagem foi realizada com o auxílio do equipamento para corpos de prova 9x8 cm (diâmetro x altura), ilustrado na Figura 4.11.

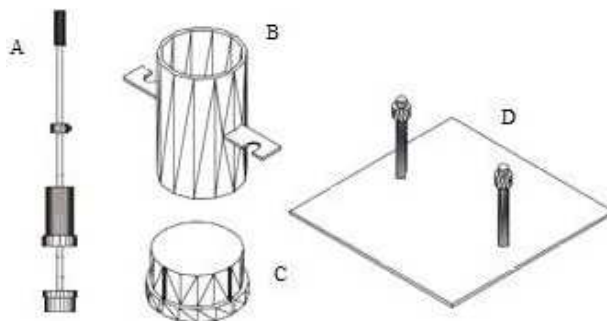


Figura 4.11 – Equipamento Para Moldagem dos Corpos de Prova de 9x8 cm: (a) Soquete; (b) Molde Cilíndrico; (c) Pastilha de Náilon e (d) Base de Suporte (OLIVEIRA, 2004, modificado).

A composição granulométrica utilizada para as PPCs baseou-se nos critérios de máxima densificação, já que não existe nenhuma faixa granulométrica consagrada para a produção de PPCs. Desta forma, utilizou-se somente o pedrisco na composição, pois conforme abordado na etapa de caracterização dos materiais ele apresenta grande aproximação com a curva de máxima densificação para um $D_{m\acute{a}x} = 9,5$ mm.

A fim de atingir uma resistência à compressão de 35 MPa com o menor consumo possível de cimento, foram desenvolvidos três traços 1:6,5; 1:5,0 e 1:3,5 (cimento:agregado), para um volume de sólidos de 78,6 % (peças com compactidade média). Neste sentido, foi realizada uma série de corpos de prova, variando-se a relação água/materiais secos (H) em 0,5 % de 7,0 % a 9,5 % com o objetivo de se definir a resistência desejada.

As massas verdes para a moldagem das peças foram definidas empregando-se a equação 25:

$$m_{moldagem\ cp} = vol \times \frac{1+m}{\left[\frac{1}{d_c} + \frac{m}{100} \times \left(\frac{100}{d_p}\right)\right]} \times \frac{\%V_{sol}}{100} \times \left(1 + \frac{H}{100}\right) \quad (25)$$

onde:

vol = volume do corpo de prova;

m = 6,5; 5,0 ou 3,5;

% V_{sol} (compacidade) = 73,3; 76,8 ou 80,3 %;

H = relação água/materiais secos;

d_c = massa específica do cimento; e

d_p = massa específica do agregado.

Com relação ao procedimento para a moldagem dos corpos de prova (9x8 cm), em síntese, depois de calculadas (equação 8) e preparadas as massas verdes para o corpo de prova, esta era colocada no molde cilíndrico (Figura 4.11 b) e aplicado com o soquete (Figura 4.11 a) a energia necessária para obter a altura de 8 cm.

Após 28 dias da produção das séries de corpos de prova, foi verificada a resistência a compressão em conformidade com a NBR 9780 (1987). Na Figura 4.12 pode-se observar a execução do ensaio e a Tabela 4.10 apresenta os resultados quanto a resistência a compressão para os traços 1;6,5 e 1;5,0.



Figura 4.12 – Ensaio de Resistência à Compressão em Copos de Prova 9x8 cm (Diâmetro x Altura).

Tabela 4.10 – Resistência à Compressão aos 28 Dias

Traços	CPs	H (%) / Resistência à Compressão (MPa)					
		7,0 %	7,5 %	8,0 %	8,5 %	9,0 %	9,5 %
1:6,5	CP 1	20,92	23,61	24,84	26,44	23,99	-
	CP 2	19,59	25,18	26,12	25,26	24,21	-
1:5,0	CP 1	30,76	28,9	27,04	29,33	25,43	26,31
	CP 2	29,49	27,86	29,16	30,9	29,58	26,83

Pode-se observar na Tabela 4.10 que nenhum dos traços 1:6,5 e 1:50, apresentaram resistência superior a 35 MPa. Percebe-se que com os aumentos da umidade houve ganho de resistência. Entretanto, ao passar pelo ponto de umidade ótima (entorno de 8,5 %) a resistência foi comprometida e diminuiu.

Não atingido os 35 MPa de resistência, foram feitos corpos de prova com o traço 1:3,5. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de resistência à compressão atingidas com este traço.

Tabela 4.11 – Resistência à Compressão aos 28 Dias (Traço 1:3,5)

Parâmetros		Relação Água/Materiais Secos (H)				
		7,0 %	7,5 %	8,0 %	8,5 %	9,0 %
Energia Aplicada*	CP 1	9	7	4	5	4
	CP 2	8	7	5	6	4
Resist. à Comp. (MPa)	CP 1	20,69	32,04	28,21	31,88	38,48
	CP 2	20,65	27,26	35,30	31,50	41,12
	Média	20,67	29,65	31,75	31,69	39,80
Massa Específica (g/cm ³)		2,276	2,287	2,298	2,308	2,319
Relação a/c		0,315	0,337	0,360	0,382	0,405

*A energia aplicada refere-se ao número de golpes dados com o soquete para a compactação do corpo de prova cilíndrico de 9x8 cm até atingir a altura de 8 cm.

Verifica-se na Tabela 4.11, que com o traço 1:3,5 e uma relação água/materiais secos de 9,0 % conseguiu-se atingir uma resistência à compressão superior a 35 MPa. Logo, definiu-se a dosagem para a produção das PPCs de referência e também para as PPCs fotocatalíticas com o traço de 1:3,5 (cimento:agregado) e um fator água/cimento de 0,405, o que constitui um concreto seco.

4.4.2 Produção das PPCs de Referência

Após definida a dosagem para as peças, foi produzida com o auxílio de um molde metálico as PPCs de referência de 10x20x6 cm. Para desenvolver as PPCs de referência, com uma resistência próxima a alcançada na fase de dosagem, buscou-se atingir na compactação das peças a massa específica obtida na dosagem ($2,319 \text{ g/cm}^3$). Logo, a Tabela 4.12 apresenta a massa de agregado, cimento e água para a produção de uma peça de referência de 10x20x6 cm.

Tabela 4.12 – Massa de Cada Material Para Produção de Uma PPC de Referência de 10x20x6 cm

Material	Massa (g)
Cimento	567,4
Pedrisco	1985,7
Água	229,8
Total	2782,9

O procedimento para a moldagem das PPCs de referência consistiu na pesagem de cada material e em seguida na colocação dos materiais na betoneira para a homogeneização da mistura. Logo após o amassamento, era pesada a quantidade de 2782,9 g de concreto fresco e pré-compactado em três camadas no molde metálico (Figura 4.13 a). A moldagem era finalizada com a compactação final em uma prensa hidráulica (Figura 4.13 b).

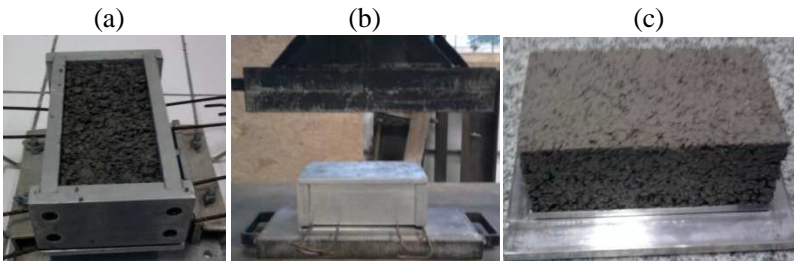


Figura 4.13 – (a) Molde Metálico com Concreto Fresco; (b) Compactação da Peça e (c) Peça Pré-Moldada de Referência.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA ARGAMASSA FOTOCATALÍTICA

Essa etapa foi direcionada ao estudo da granulometria e da dosagem utilizada para a argamassa fotocatalítica, avaliando também a influência da incorporação de TiO_2 em termos de resistência à compressão.

Com relação à argamassa fotocatalítica que compõe a camada superficial das PPCs fotocatalíticas, que varia de 3 a 10 mm, foi utilizado como dosagem o mesmo traço obtido para as peças de referência. Entretanto, a granulometria empregada foi a do pedrisco passante na peneira n° 4 (4,8 mm) até o fundo, objetivando retirar a parte mais graúda para possibilitar a produção de peças com espessura da camada fotocatalítica de 3 mm.

Para verificar a influência na resistência mecânica da incorporação do dióxido de titânio (TiO_2) na argamassa, foram moldados 9 corpos de prova conforme a NBR 7215 (1996). Dos nove corpos de prova, três foram moldados sem incorporação de TiO_2 (controle), outros três com adição de 10 % de rutilo (TiO_2) e por fim, três com 10 % de anatase (TiO_2). A porcentagem de TiO_2 é definida em relação ao peso de cimento.

Os corpos de prova foram moldados compactando a argamassa no interior do molde cilíndrico, de tal forma, que a massa específica ficasse igual a das PPCs, que é $2,319 \text{ g/cm}^3$. A Figura 4.14 ilustra o processo de moldagem dos corpos de prova.



Figura 4.14 – Moldagem dos Corpos de Prova de Argamassa Fotocatalítica.

Na Tabela 4.13 pode-se verificar os resultados de resistência à

compressão apresentado pelos corpos de prova sem e com adição de TiO_2 .

Tabela 4.13 – Resultados de Resistência à Compressão da Argamassa

Descrição	Resistência à Compressão (MPa)			
	CP 01	CP 02	CP 03	Média
Referência	35,82	33,74	37,40	35,65
10 % de Rutilo	32,68	35,69	32,07	33,48
10 % de Anatase	29,67	29,56	30,73	29,99

De acordo com a Tabela 4.13, os resultados de resistência à compressão apontam um decréscimo da resistência com a adição de TiO_2 na argamassa. Verifica-se uma redução de aproximadamente 6 % em relação ao corpo de prova de referência quando adicionado 10 % de rutilo (15x40 nm) e de 15 % com a incorporação de 10 % de anatase (10-30 nm).

Esta queda da resistência pode ser explicada pela elevada superfície específica da anatase (200-220 m^2/g) e do rutilo ($150 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$), já que com aumento da superfície específica, necessitar-se-ia de um consumo maior de cimento para atingir a mesma resistência. Observa-se, ainda, que a argamassa com rutilo apresentou maior resistência do que a com anatase, fato ocorrido pela menor superfície específica do rutilo.

4.6 PRODUÇÃO DAS PEÇAS FOTOCATALÍTICAS

Esta fase da pesquisa caracterizou-se pela produção das PPCs fotocatalíticas com variação da espessura da argamassa, a porcentagem e tipo de TiO_2 incorporados. Para isso, foram produzidos dois grupos de peças fotocatalíticas (10x20x6 cm). O primeiro grupo foi preparado com rutilo (10x40 nm) e o segundo grupo com adição de anatase (10-30 nm). Para o primeiro grupo foi variada a espessura (3, 6 e 10 mm) de argamassa fotocatalítica, assim como os teores de TiO_2 (3, 6 e 10 %) adicionados. Para o segundo grupo, foram produzidas algumas peças para a comparação de eficiência do TiO_2 rutilo com o TiO_2 anatase.

Após a produção das peças, estas foram curadas em câmara úmida por 28 dias. Então, as peças foram avaliadas no ensaio de degradação de NO_x e caracterizadas em termos da sua textura superficial pelo ensaio

de mancha de areia (ensaio adaptado para um volume de areia de 1000 mm^3).

As PPCs fotocatalíticas foram moldadas com o auxílio do molde metálico. Utilizou-se a mesma dosagem das PPCs de referência definida com um traço de 1:3,5 (cimento:agregado) e um fator água/cimento de 0,405.

Conforme a Figura 4.15, as PPCs fotocatalíticas produzidas são caracterizadas por duas camadas: uma de base sem a incorporação de TiO_2 , e uma camada superficial, com adição de TiO_2 . Na camada superficial a espessura foi variada de 3 a 10 mm.



Figura 4.15 – PPC Fotocatalítica (10x20x6 cm).

Para se conseguir na moldagem das PPCs fotocatalíticas espessuras corretas da camada superficial, tomaram-se alguns cuidados. Primeiramente definiu-se o volume que cada camada irá ocupar em uma PPC fotocatalítica compactada (10x20x6 cm). Em seguida com o volume e a massa específica (dosagem) que se busca atingir na peça, obteve-se as massas de concreto fresco que compõem cada camada. Estes dados podem ser visualizados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Composição Para Uma PPC Fotocatalítica

Espessura da Camada Superficial da PPC (mm)	Camada de Base			Camada Superficial		
	Volume (cm^3)	Massa Específica (g/cm^3)	Massa (g)	Volume (dm^3)	Massa Específica (g/cm^3)	Massa (g)
3	1140	2,319	2643,7	60	2,319	139,1
6	1080	2,319	2504,6	120	2,319	278,2
10	1000	2,319	2319,1	200	2,319	463,8

Com a definição das massas que cada camada terá para a produção de uma PPC fotocatalítica, determinou-se, a partir da dosagem, a proporção de cada material nas camadas de base e superficial (argamassa fotocatalítica). As Tabelas 4.15 e 4.16 apresentam a composição da camada de base e superficial para as PPCs fotocatalíticas produzidas. Os dados são relativos à produção de uma peça.

Para facilitar a caracterização de cada PPC fotocatalítica quanto à espessura da argamassa fotocatalítica aplicada, a porcentagem e tipo de TiO_2 incorporado, foi definida a seguinte identificação para as peças produzidas:

- Tipo de TiO_2 incorporado: R – Rutilo e A – Anatase;
- T – Porcentagem de TiO_2 (%): 3, 6 e 10; e
- E – Espessura da camada superficial (mm): 3, 6 e 10.

Exemplo: RT3E3

- R = Incorporação de TiO_2 tipo rutilo;
- T3 = 3 % de TiO_2 adicionado; e
- E3 = Argamassa com 3 mm de espessura.

Tabela 4.15 – Proporção de Materiais Para a Camada de Base

Série	Descrição	Camada de Base (g)			
		Cimento	Agregado	Água	Total
1	RT3E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
2	RT3E6	510,6	1787,2	206,8	2504,6
3	RT3E10	472,8	1654,8	191,5	2319,1
4	RT6E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
5	RT6E6	510,6	1787,2	206,8	2504,6
6	RT6E10	472,8	1654,8	191,5	2319,1
7	RT10E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
8	RT10E6	510,6	1787,2	206,8	2504,6
9	RT10E10	472,8	1654,8	191,5	2319,1
10	AT3E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
11	AT6E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
12	AT10E3	539,0	1886,4	218,3	2643,7
13	AT10E10	472,8	1654,8	191,5	2319,1

Tabela 4.16 – Proporção de Materiais Para a Camada Superficial

Série	Descrição	Camada Superficial (g)				
		Cimento	Agregado	Água	TiO ₂	Total
1	RT3E3	28,2	98,6	11,4	0,85	139,1
2	RT3E6	56,4	197,2	22,8	1,7	278,2
3	RT3E10	94,0	328,9	38,1	2,8	463,8
4	RT6E3	28,0	98,1	11,3	1,7	139,1
5	RT6E6	56,0	196,2	22,6	3,4	278,2
6	RT6E10	93,4	327,0	37,8	5,6	463,8
7	RT10E3	27,8	97,3	11,2	2,8	139,1
8	RT10E6	55,6	194,6	22,4	5,6	278,2
9	RT10E10	92,7	324,3	37,5	9,3	463,8
10	AT3E3	28,2	98,6	11,4	0,85	139,1
11	AT6E3	28,0	98,1	11,3	1,7	139,1
12	AT10E3	27,8	97,3	11,2	2,8	139,1
13	AT10E10	92,7	324,3	37,5	9,3	463,8

Para cada série de PPCs fotocatalíticas foram moldadas 3 peças iguais. O processo de moldagem das PPCs fotocatalíticas foi realizado conforme as seguintes etapas:

- 1) Primeiramente foi realizada a separação e pesagem dos materiais (cimento, agregado, água e TiO₂) para a camada de base e superficial;
- 2) Em seguida foi feito o amassamento da mistura para a camada de base na betoneira. Para a camada superficial a homogeneização da mistura era realizada manualmente com o auxílio de uma espátula;
- 3) Após o amassamento, pesava-se o concreto para a camada de base da peça, e pré-compactava em três camadas no interior do molde metálico (Figura 4.16);



Figura 4.16 – Compactação da Camada de Base.

- 4) Analogamente, pesava-se o concreto para a camada superficial e o mesmo era distribuído homogeneamente sobre a camada de base (Figura 4.17);



Figura 4.17 – Distribuição da Camada Superficial.

- 5) Então, colocava-se a tampa metálica no molde e realizava-se a compactação final em prensa hidráulica (Figura 4.18);



Figura 4.18 – Compactação da PPC na Prensa Hidráulica.

- 6) O processo de moldagem era finalizado com a extração da PPC fotocatalítica do molde (Figura 4.19); e



Figura 4.19 – Extração da PPC Fotocatalítica.

- 7) As peças eram curadas em câmara úmida por um período de 28 dias antes de serem submetidas ao ensaio de degradação dos NO_x.

4.7 ENSAIO DE DEGRADAÇÃO DOS ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO_x)

Finalizada a etapa de produção das PPCs fotocatalíticas e após os 28 dias de cura das peças em câmara úmida, realizou-se o ensaio para verificação da atividade fotocatalítica na degradação dos óxidos de nitrogênio (NO_x).

4.7.1 Considerações Iniciais

O ensaio de degradação dos óxidos de Nitrogênio (NO_x) foi executado com as três peças moldadas de cada série, totalizando uma área efetiva de 600 cm² (3x200 cm²). O ensaio foi conduzido conforme o procedimento descrito anteriormente (item 4.2.2) e com as condições de ensaio estabelecidas no tratamento estatístico dos dados climáticos do Estado de São Paulo, conforme apresentado a seguir:

- Taxa de fluxo Q: *1,0 litro/min;
- Radiação UV-A: *10,0 ± 2 W/m²;
- Umidade relativa: *50 ± 5 %;
- Tempo de Ensaio: 40 minutos;
 - 1º Estágio: de 0 à 5 min; sem radiação UV-A;
 - 2º Estágio: de 5 à 30 min; com radiação UV-A;
 - 3º Estágio: de 30 à 40 min; sem radiação UV-A; e

- Concentração de poluente (NO_x): 20 ppmv.

*Dados definidos estatisticamente.

Devido à concepção do fotoreator ser para seis PPCs de 10x20x6 cm, para executar o ensaio com três PPCs fotocatalíticas, foram adicionadas mais três PPCs sem incorporação de TiO₂, visto que estas não apresentam nenhuma atividade fotocatalítica.

4.7.2 Resultados do Ensaio de Degradação dos NO_x

Inicialmente, foram realizados os ensaios de degradação dos NO_x com as peças de referência sem adição de TiO₂. Os resultados da concentração de NO_x ao longo dos três estágios do teste se mantiveram constantes em 20 ppmv. Logo, conclui-se que pela falta de um semicondutor, as peças de referência não produzem radicais hidroxila para conseguirem degradar poluentes.

A Figura 4.20 apresenta os resultados do ensaio de degradação dos NO_x para as peças com incorporação de 3, 6 e 10 % de rutilo em uma espessura de 3 mm (RT3E3, RT6E3 e RT10E3).

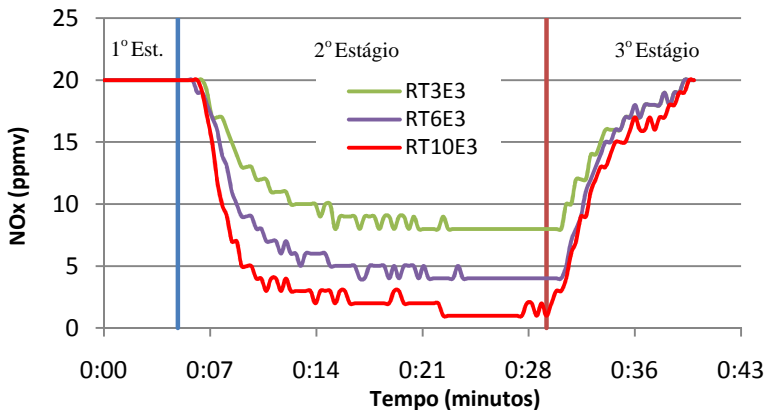


Figura 4.20 – Ensaio de Degradação de NO_x Para as PPCs RT3E3, RT6E3 e RT10E3.

De acordo com o desenvolvimento do ensaio de degradação de NO_x apresentado na Figura 4.20, ficam evidenciadas as características bem

distintas dos três estágios que compõem o procedimento.

No 1º estágio, onde não há incidência de radiação UV-A, não ocorre a ativação dos sítios de TiO_2 na superfície das PPCs fotocatalíticas, não acontecendo a degradação de NO_x . A concentração de NO_x se mantém em 20 ppmv ao longo dos 5 min iniciais.

No 2º estágio, a radiação UV-A de 10 W/m^2 é ligada por 25 min, onde se percebe que o tempo necessário para ativação dos sítios de TiO_2 é de aproximadamente 2 min. Logo em seguida começam as reações de fotocatalise heterogênea e a degradação do poluente. Verifica-se que após, aproximadamente, 20 min de radiação UV-A (aos 25 min de ensaio), chega-se a completa ativação de todos os sítios de TiO_2 , sendo este o pico de máxima degradação de NO_x , caracterizando-se por uma degradação constante do poluente.

No 3º estágio, correspondente aos últimos 10 min de ensaio, a radiação UV-A é desligada, e começa a cessar as reações de fotocatalise e, conseqüentemente, ocorre o retorno da concentração inicial de 20 ppmv de NO_x .

A Figura 4.21 mostra o monitoramento de todo o ensaio com relação à taxa de conversão do NO_x .

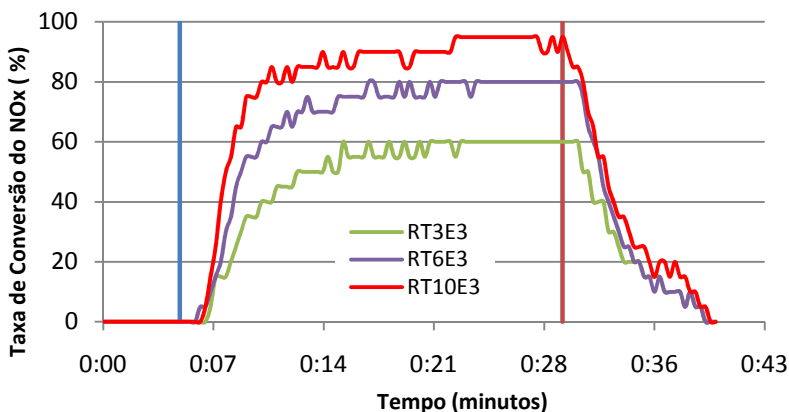


Figura 4.21 – Taxa de Degradação de NO_x Para as PPCs RT3E3, RT6E3 e RT10E3.

Os resultados apresentados na Figura 4.21, confirmam a alta eficiência

do rutilo (TiO_2) na fotocatalise para degradação de NO_x . Considerando-se uma área de 600 cm^2 (3 peças) as taxas de conversão do poluente alcançaram 60 % para as PPCs RT3E3, 80 % para as PPCs RT6E3 e 95 % para as PPCs RT10E3. Os resultados ressaltam a melhora da eficiência com teores mais altos de rutilo (TiO_2) adicionados nas peças.

A Tabela 4.17 apresenta, para todas as PPCs fotocatalíticas produzidas, os resultados do consumo máximo de NO_x atingido durante o ensaio de degradação em ppmv (ensaio conduzido com concentração de NO_x de 20 ppmv).

Tabela 4.17 – Total de NO_x Degradado em ppmv Para as PPCs Fotocatalíticas

Tipo	% TiO_2	Espessura da Argamassa (mm)		
		3	6	10
Rutilo (10x40 nm)	3	12 ppmv	11 ppmv	9 ppmv
	6	16 ppmv	12 ppmv	11 ppmv
	10	19 ppmv	13 ppmv	12 ppmv
Anatase (10-30 nm)	3	14 ppmv	-	-
	6	19 ppmv	-	-
	10	*15 ppmv	-	15 ppmv

*Ensaio realizado com duas peças de $10 \times 20 \times 6 \text{ cm}$, ou seja, com uma área total de 400 cm^2 . Devido a grande eficiência da peça, que com uma área de 600 cm^2 provavelmente consumiria mais que 20 ppmv de NO_x .

Na Tabela 4.18, os resultados de degradação máxima atingida pelas peças estão expressos em miligrama por hora por metro quadrado de área fotocatalítica (mg/hr/m^2).

Tabela 4.18 – Total de NO_x Degradado em mg/hr/m² para as PPCs Fotocatalíticas

Tipo	% TiO ₂	Espessura da Argamassa (mm)		
		3	6	10
Rutilo (10x40 nm)	3	23,52	21,56	17,64
	6	31,36	23,52	21,56
	10	37,24	25,48	23,56
Anatase (10-30 nm)	3	27,44	-	-
	6	37,24	-	-
	10	44,10	-	29,40

A Figura 4.22 apresenta os resultados do ensaio de degradação de NO_x em forma de gráfico para todas as PPCs fotocatalíticas produzidas com rutilo 10x40 nm.

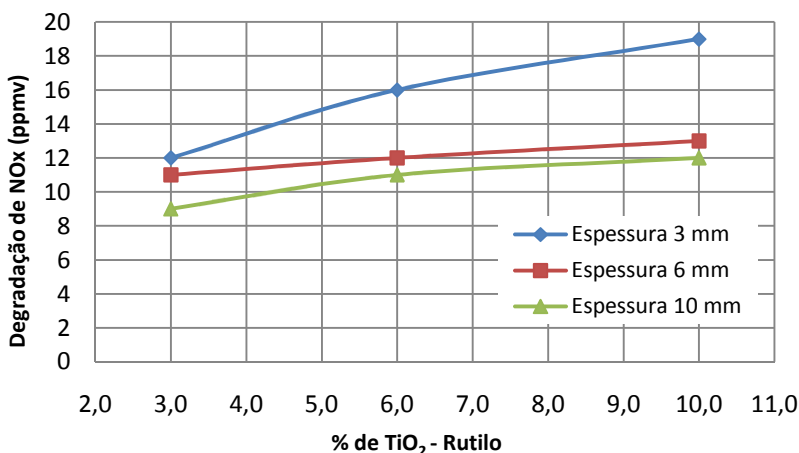


Figura 4.22 – Degradação de NO_x x Porcentagem de Rutilo Incorporada na PPC.

De acordo com a Figura 4.22, para todas as espessuras da camada superficial, quanto maior a porcentagem de rutilo (TiO₂) incorporado na argamassa, maior é a degradação de NO_x. Esse aumento se deve à maior quantidade de sítios de rutilo (TiO₂) na superfície das peças.

Contudo, percebe-se que essa melhoria na degradação obtida pelos aumentos de TiO₂ (rutilo) incorporado, se manifesta de forma mais

efetiva quando a espessura da argamassa é menor. Este fato pode ser observado através do gráfico apresentado na Figura 4.23.

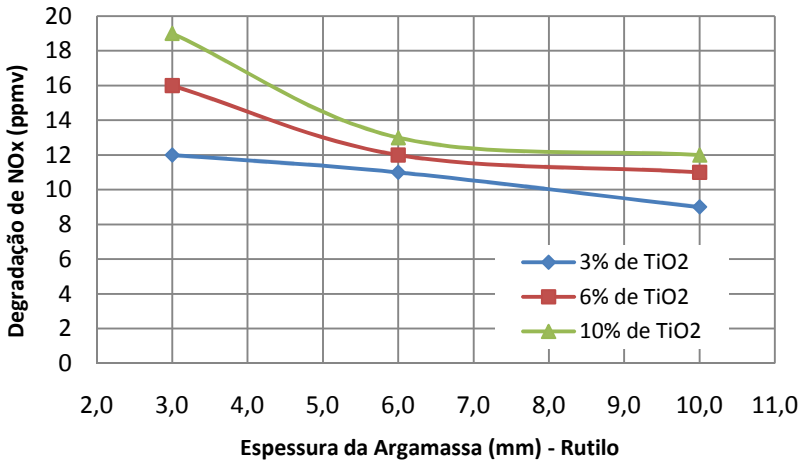


Figura 4.23 – Degradação de NO_x x Espessura da Argamassa Fotocatalítica Aplicada na PPC.

Pela Figura 4.23, fica evidenciado que com maiores espessuras de argamassa fotocatalítica, menor é a degradação de NO_x. Torna-se evidente, assim, grande interferência da espessura da argamassa fotocatalítica sobre a degradação dos NO_x.

Este comportamento está relacionado com a textura superficial das PCCs fotocatalíticas. Durante o processo de moldagem das PPCs fotocatalíticas, observou-se que com os aumentos da espessura da argamassa, a superfície das peças apresentava uma textura superficial mais fechada.

Avaliando-se que a granulometria definida para a camada de base era mais graúda que a da camada superficial, observou-se durante o processo de moldagem das peças com 3 mm, que esta espessura de argamassa não era suficiente para alterar totalmente a textura da camada de base da peça. Assim, ao final da compactação a textura final da peça herdava uma característica muito maior da camada de base. Porém, para as peças com 6 e 10 mm, ao final da compactação as peças apresentavam uma textura no domínio da granulometria da camada

superficial, com uma textura muito mais fechada.

Desta forma, tratando-se de química superficial e no domínio nanométrico (10^{-9}), torna-se notório que a eficiência das PPCs fotocatalíticas é regida, principalmente, pela área superficial. Com grandes superfícies específicas, os resultados de degradação do poluente podem ser melhorados significativamente.

Logo, para melhorar o desempenho das peças na fotocatalise não basta apenas aumentar a porcentagem de TiO_2 incorporado, pois a eficiência ficará comprometida se não houver uma preocupação com a textura superficial (rugosidade e porosidade) final que a peça apresentará.

Os aumentos da espessura da camada superficial não agregam nenhuma melhora na degradação dos NO_x , uma vez que as reações ocorrem ao nível da superfície da peça. Contudo, quanto mais aberta for a textura da peça (maior superfície específica) maior é a quantidade de partículas de TiO_2 expostas e mais eficiente será.

A Figura 4.24 apresenta um comparativo entre rutilo (10x40 nm) e anatase (10-30 nm) na eficiência da degradação dos NO_x , para as peças com 3 mm de espessura de argamassa fotocatalítica.

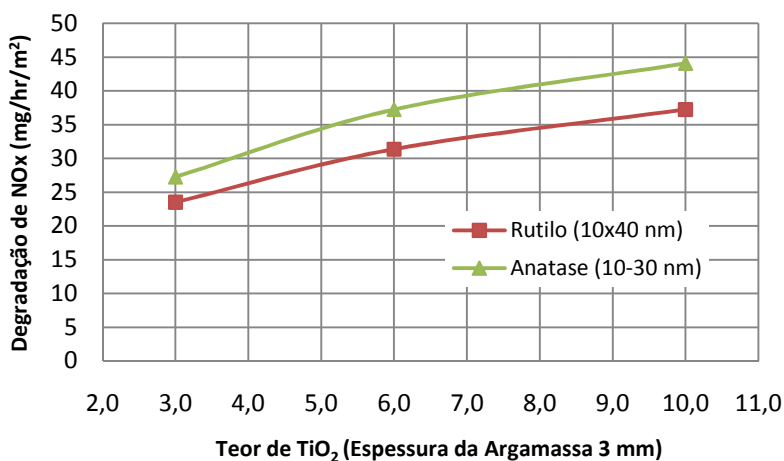


Figura 4.24 – Comparativo de Eficiência Rutilo (10x40 nm) x Anatase (10-30 nm).

Vê-se pela Figura 4.24, que a degradação dos NOx é influenciada pelo tipo de dióxido de titânio incorporado. De forma contrária aos resultados encontrados por Poon e Cheung (2007), verificou-se que a anatase (10-30 nm) apresenta maior efetividade nas reações de fotocatalise heterogênea comparada com o rutilo (10x40 nm). Ressaltando Gálvez *et al.* (2001), entre os fatores responsáveis por esse melhor desempenho da anatase, destaca-se: a maior superfície específica que a anatase apresenta e a massa específica menor. Neste sentido, como a adição na peça foi realizada por peso tem-se com a anatase um volume de TiO₂ maior incorporado; e o formato esférico da partícula, o que facilita a ativação do semiconductor.

4.7.3 Ensaio de Mancha de Areia

Para avaliar a macrotextura da superfície das PPCs fotocatalíticas, foram realizadas medidas da altura de mancha de areia (HS) nas peças segundo a norma ASTM E-965 (1999).

O procedimento de ensaio consistiu em espalhar um volume de areia (passante na peneira N^o 60 e retida na N^o 80) sobre a superfície da peça em movimentos circulares com um soquete padronizado. O diâmetro da mancha foi medido em quatro direções com um ângulo de defasagem de 45°. Entretanto, como as PPCs apresentam uma dimensão (10x20x6 cm) muito reduzida, adaptou-se o ensaio usando-se um volume de areia de 1000 mm³ (o ensaio é padronizado com um volume de 25000 mm³). A altura da mancha de areia foi calculada pela equação 26:

$$HS = \frac{4V}{D^2\pi} \quad (26)$$

onde:

HS = altura da mancha de areia, em mm;

V = volume de areia 1000 mm³; e

D = diâmetro médio do círculo de areia, em mm.

Na Figura 4.25 está comparado o resultado da altura da mancha de areia (HS) nas PPCs com 10 % de TiO₂ e espessura da camada superficial de 3, 6 e 10 mm.



Figura 4.25 – Ensaio de Mancha de Areia Sobre as PPCs Fotocatalíticas.

A Tabela 4.19 apresenta os resultados do ensaio de mancha de areia das três peças que compõem cada série de PPCs fotocatalíticas produzidas (média das três peças).

Tabela 4.19 – Resultados Médios do Ensaio de Mancha de Areia

% Rutilo (TiO ₂)	Espessura (mm)	HS Média (mm)	Classificação ABPv (1999)
3	3	0,486	Média
	6	0,301	Fechada
	10	0,249	Fechada
6	3	0,453	Média
	6	0,301	Fechada
	10	0,263	Fechada
10	3	0,428	Média
	6	0,322	Fechada
	10	0,216	Fechada
PPC Referência (camada de base)	-	0,814	Aberta

Conforme as classes definidas pela ABPv (1999), as PPCs fotocatalíticas com 6 e 10 mm de espessura apresentam uma textura fechada. Já as PPCs com camada superficial de 3 mm de espessura se enquadraram em uma textura média.

Pode-se observar, ainda, que a PPC de referência apresenta uma textura

superficial aberta, o que ressalta a influência da camada de base sobre a textura final das peças com 3 mm de camada superficial fotocatalítica.

Na Figura 4.26 está indicado o gráfico da altura média da mancha de areia pela espessura da camada superficial fotocatalítica aplicada nas peças.

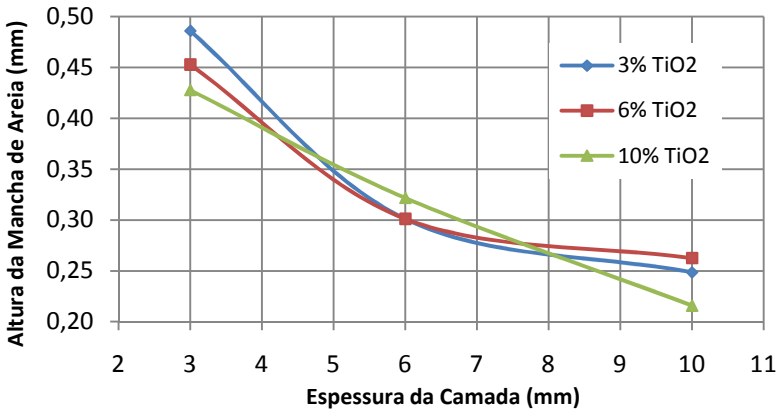


Figura 4.26 – Altura da Mancha de Areia x Espessura da Camada Superficial.

Segundo mostra a Figura 4.26, confirma-se a influência da espessura da camada superficial (argamassa fotocatalítica) na textura final das peças. Com o aumento da espessura da camada, a macrotextura final das peças é regida pela granulometria da argamassa superficial.

A partir dos resultados obtidos de mancha de areia e avaliando-se as diferentes granulometrias utilizadas na camada de base e superficial, a rugosidade da superfície das peças mostrou-se dependente do tamanho máximo dos agregados, da porcentagem de finos e da espessura da camada.

O tamanho máximo do agregado atua de modo direto sobre a rugosidade, ou seja, quanto maior o tamanho máximo utilizado mais rugosa é a superfície. Em contrapartida, a porcentagem de finos atua em sentido contrário, isto é, quanto maior a porcentagem de finos, menor é a rugosidade da peça.

Considerando as análises expostas, conclui-se que para se conseguir peças com macrotextura adequada, deve haver um efeito combinado do tamanho máximo do agregado, da porcentagem de finos (expressa pelo expoente da equação 24) e da espessura da camada superficial.

4.7.4 Influência das Condições Ambientais na Fotocatálise

Com o intuito de avaliar através de ensaios uma PPC (mistura produzida) fotocatalítica em diferentes condições ambientais (umidade relativa do ar, radiação UV-A e taxa de fluxo) que poderão se apresentar em serviço, foi selecionada uma PPC (mistura) fotocatalítica considerada a mais apropriada para uma futura produção em indústrias.

Para a seleção da PPC foram analisados os seguintes parâmetros:

- Eficiência da PPC fotocatalítica na degradação dos óxidos de nitrogênio (NO_x);
- Custo da incorporação do TiO₂ utilizado; e
- A segurança, com relação à aderência pneu/pavimento, uma vez que as peças podem ser produzidas para aplicação também em vias de baixo e médio volume de tráfego, além de passeios, parques, calçadas e estacionamentos.

Quanto ao desempenho na degradação dos NO_x, as PPCs que apresentaram melhores resultados foram aquelas com uma camada superficial de argamassa fotocatalítica de 3 mm de espessura.

Analisando-se pelo custo, o quilograma de TiO₂ na forma anatase é 16,5 % mais caro que na forma rutilo. As peças com 3 % de incorporação de TiO₂ rutilo mostraram grande poder de degradação dos NO_x, além de serem mais baratas que as peças com 6 e 10 %.

Outro fator importante a ser considerado é que as peças com 3 mm de argamassa apresentaram uma macrotextura maior que as com 6 e 10 mm, ou seja, têm uma textura mais segura quanto à aderência pneu/pavimento.

Desta forma, definiu-se para a realização da verificação da influência das condições ambientais na fotocatalise a PPC fotocatalítica com

incorporação de rutilo, com um teor de 3 % e uma espessura da camada superficial fotocatalítica de 3 mm, cuja peça é designada por RT3E3.

4.8 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES AMBIENTAIS NA DEGRADAÇÃO DOS NO_x

Com a finalidade de avaliar e caracterizar a interferência da radiação UV-A, da umidade relativa do ar e da taxa de fluxo na eficiência da PPC fotocatalítica (RT3E3), foram realizados 27 ensaios com combinações diferentes de condições ambientais que podem ocorrer em serviço.

4.8.1 Considerações Iniciais

Os 27 ensaios foram realizados com três peças RT3E3, totalizando uma área efetiva de 600 cm² (3x200 cm²). O ensaio foi conduzindo seguindo-se o procedimento de ensaio desenvolvido anteriormente e para as seguintes condições:

- Taxa de fluxo Q: variável (1, 3 ou 5 l/min);
- Radiação UV-A: variável (10, 25 ou 40 ± 2 W/m²);
- Umidade relativa: variável (30, 50 ou 70 ± 5 %);
- Tempo de Ensaio: 40 minutos;
 - 1º Estágio: de 0 à 5 min; sem radiação UV-A;
 - 2º Estágio: de 5 à 30 min; com radiação UV-A;
 - 3º Estágio: de 30 à 40 min; sem radiação UV-A; e
- Concentração de poluente (NO_x): 20 ppmv.

Quanto à incidência da radiação UV-A no interior do fotoreator, as Figuras 4.27 e 4.28 mostram a radiação calibrada para os ensaios com 25 e 40 ± 2 W/m², respectivamente.

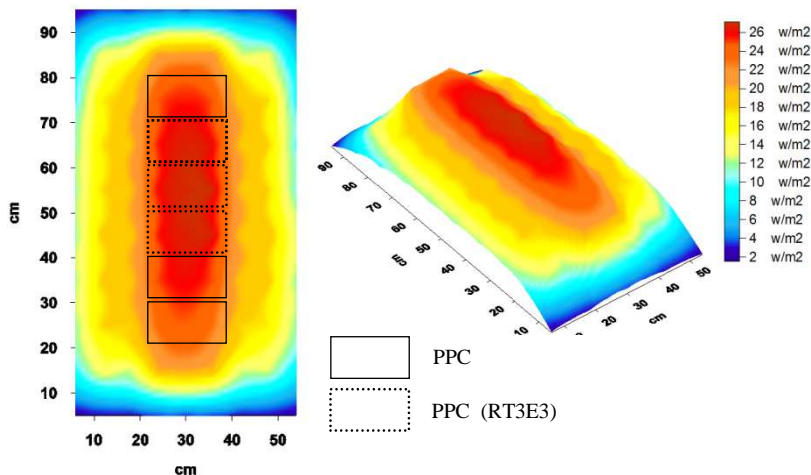


Figura 4.27 – Calibração da Radiação UV-A Para $25 \pm 2 \text{ W/m}^2$.

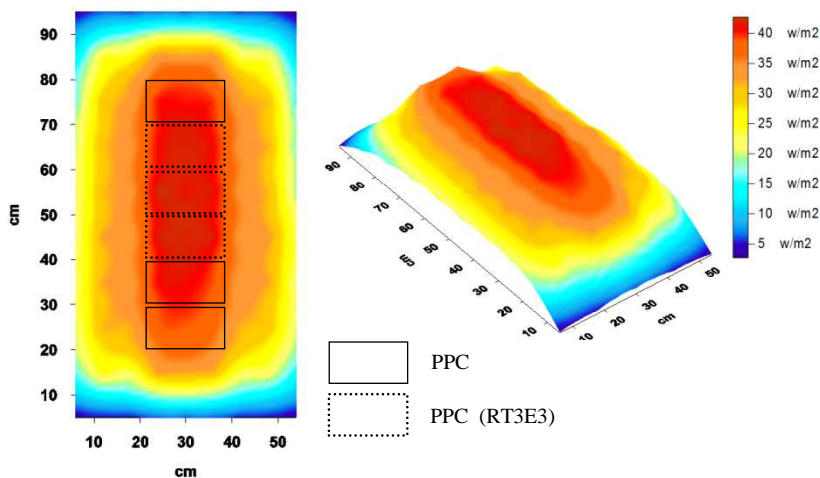


Figura 4.28 – Calibração da Radiação UV-A Para $40 \pm 2 \text{ W/m}^2$.

Conforme apresentam as Figura 4.27 e 4.28 as três PPCs RT3E3 foram locadas no interior do fotoreator, na região com uma incidência da radiação UV-A mais homogênea possível.

4.8.2 Resultados da Variação das Condições Ambientais

Os resultados dos ensaios com a variação da radiação UV-A e da umidade relativa do ar para uma taxa de fluxo de 1 l/min são apresentados na Figura 4.29. Os resultados são relativos ao pico máximo de degradação alcançado no ensaio.

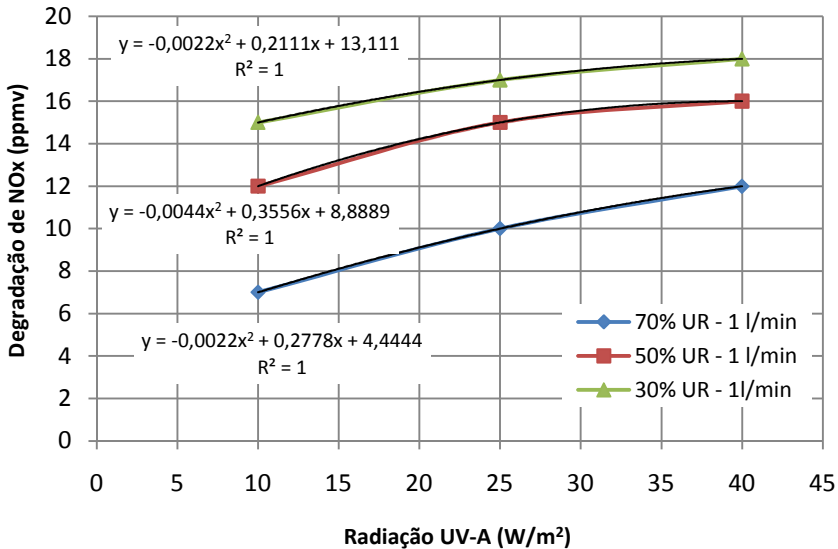


Figura 4.29 – Resultados da Degradação de NOx Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 1 l/min).

Na Figura 4.29 fica clara a influência da radiação UV-A na degradação dos NOx. Para as três curvas com umidades diferentes, a degradação de NOx é crescente com o aumento da radiação UV-A, ou seja, maiores quantidades de sítios de TiO₂ (rutilo) são ativados, o que condiz com a pesquisa desenvolvida por Hüsken *et al.* (2009).

Percebe-se que o aumento de radiação UV-A de 10 para 25 W/m², resulta em um aumento significativo na taxa de degradação do poluente. Contudo, com o aumento da radiação UV-A de 25 para 40 W/m² há um ganho, mas não tão expressivo como no intervalo anterior. Em síntese, com o aumento da radiação UV-A, as curvas de degradação dos NOx

tendem a ser assintóticas. Essa tendência é explicada pelo fato de estar chegando próximo à ativação de todos os sítios de TiO_2 expostos na superfície da PPC, delimitando, desta forma, a máxima eficiência que esta peça poderia atingir em campo com essas condições ambientais.

Para se estimar a máxima degradação que a peça poderá provocar e, conseqüentemente, a radiação necessária para ativar todos os sítios de TiO_2 , correlacionou-se com uma função polinomial (gráfico da Figura 4.29) a degradação e a radiação. Desta forma, derivando os modelos (funções polinomiais) e igualando a derivada da função (dy/dx) à zero obtêm-se o ponto de máximo da função. Este ponto (valor de x) é a quantidade de radiação necessária para ter a máxima degradação que a peça poderá atingir. Logo:

Para o modelo $f(x) = -0,0022x^2 + 0,2111x + 13,111$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 0 \rightarrow \frac{\partial(-0,0022x^2 + 0,2111x + 13,111)}{\partial x} = 0$$

$$\rightarrow -0,0044x + 0,211 = 0 \rightarrow x = 47,98 \text{ W/m}^2$$

A Tabela 4.20 apresenta a máxima degradação estimada através dos modelos que essa peça pode atingir e a radiação necessária para ativar todos os sítios de TiO_2 (rutilo) presentes na superfície.

Tabela 4.20 – Degradação Máxima da Peça (1 l/min e UR Variável)

Condições Ambientais	Radiação UV-A Necessária (W/m^2)	Degradação Máxima da Peça (ppmv) - (mg/hr/m^2)
1 l/min – 30 % UR	47,98	18,18 - 35,63
1 l/min – 50 % UR	40,41	16,07 - 31,50
1 l/min – 70 % UR	63,14	13,21 - 25,89

Avaliando-se ainda a Figura 4.29 e os dados da Tabela 4.20, em oposição a Yu e Brouwers (2009), é notório o efeito prejudicial da umidade para a eficiência da peça na degradação do poluente. Com o aumento da umidade relativa do ar, há um decréscimo da atividade fotocatalítica, fato que também é reportado por Hüsken *et al.* (2009).

Esse efeito prejudicial da umidade relativa do ar é caracterizado pela saturação e competição entre as moléculas de água e as partículas do

poluente na superfície da peça. Desta forma, conclui-se que o efeito hidrófilo na superfície da peça prevalece em relação ao efeito oxidativo. Entretanto, deve-se ressaltar que para gerar a produção dos radicais hidroxila é necessário a umidade do ar, mas condicionada a uma pequena porcentagem.

A Figura 4.30 mostra um gráfico de superfície que demonstra a influência conjunta da radiação e da umidade relativa do ar na degradação do poluente para uma taxa de fluxo de 1 l/min.

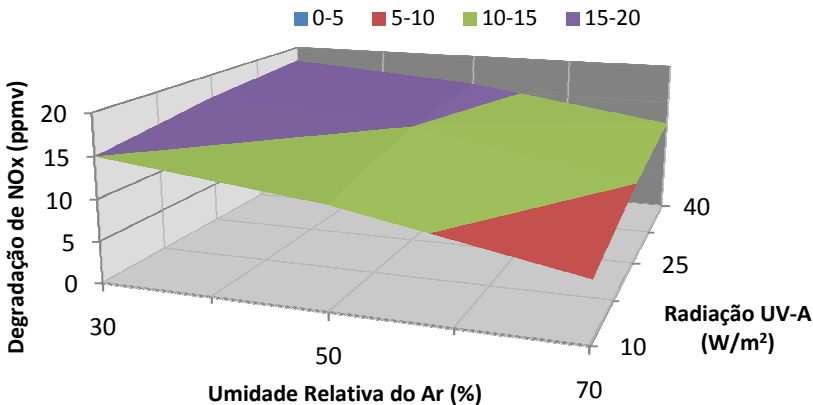


Figura 4.30 – Degradação dos NOx x Umidade Relativa do Ar x Radiação UV-A (Taxa de Fluxo de 1 l/min).

De acordo com a Figura 4.30, as melhores condições para uma alta efetividade das peças na degradação do poluente é quando se tem menores umidades relativas do ar e altas radiações solares.

As Figura 4.31 e 4.32 ilustram os resultados dos ensaios com a variação da radiação UV-A e da umidade relativa do ar para uma taxa de fluxo de 3 a 5 l/min, respectivamente. Os resultados referem-se ao pico máximo de degradação alcançado no ensaio.

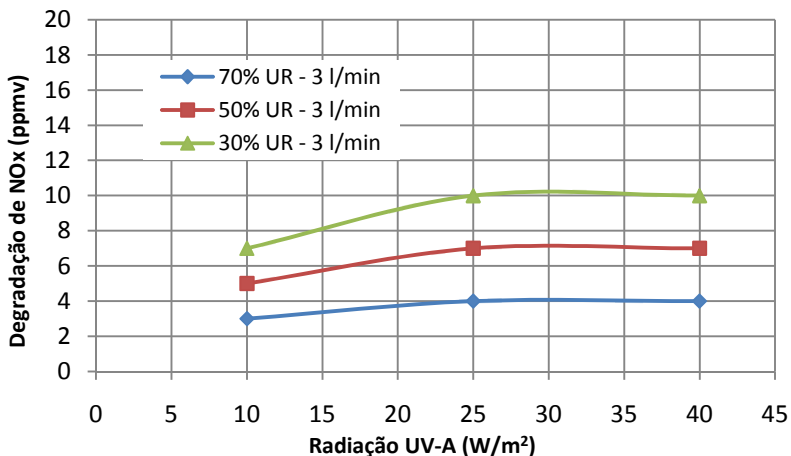


Figura 4.31 – Resultados da Degradação de NO_x Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 3 l/min).

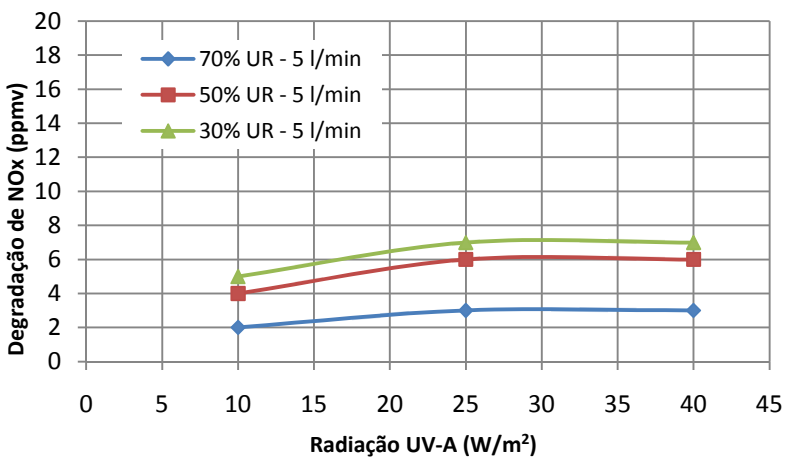


Figura 4.32 – Resultados da Degradação de NO_x Para Diferentes Umidades Relativas do Ar e Radiações UV-A (Taxa de Fluxo de 5 l/min).

Os resultados apresentados nas Figuras 4.29, 4.31 e 4.32, enfatizam os resultados observados nas pesquisas de Yu *et al.* (2009) e Hüsken *et al.*

(2009), onde quanto maior a taxa de fluxo, ou seja, mais rápido o fluxo passa sobre a superfície das peças, menor é a degradação do poluente (em ppmv ou $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Isto estaria indicando que é necessário um certo tempo de permanência da partícula do poluente com a superfície da peça para que ocorra a degradação fotocatalítica. Desta forma, a atmosfera poluída ao passar com maior velocidade sobre a superfície, terá menor quantidade de partículas de NOx degradadas.

A taxa de fluxo interfere diretamente no tempo de permanência da partícula do poluente com a superfície da peça e, dessa forma, na quantidade de partículas que permanecem o tempo necessário na superfície da peça para serem degradadas.

Conclui-se que, quanto maiores forem as taxas de fluxo, menor é a quantidade de partículas de poluente que permanecem o tempo necessário na superfície da peça para serem degradadas, ocasionando menor taxa de degradação dos NOx em ppmv. Assim, por exemplo, em um centro urbano os dias de incidência de ventos mais fortes, terá menor taxa de degradação dos NOx (em ppmv) se comparado com dias de calmaria.

Outro fato que pode ser verificado nas Figuras 4.33 e 4.34, é que com o aumento da taxa de fluxo em 3 e 5 l/min, o aumento da radiação UV-A de 25 para $40 \text{ W}/\text{m}^2$ não gera maior degradação do poluente em ppmv e, conseqüentemente, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

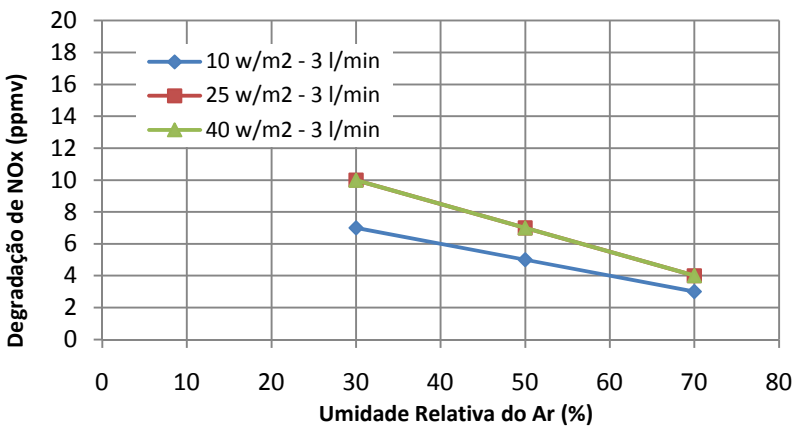


Figura 4.33 – Degradação de NOx x Umidade Relativa do Ar (Taxa de Fluxo de 3 l/min).

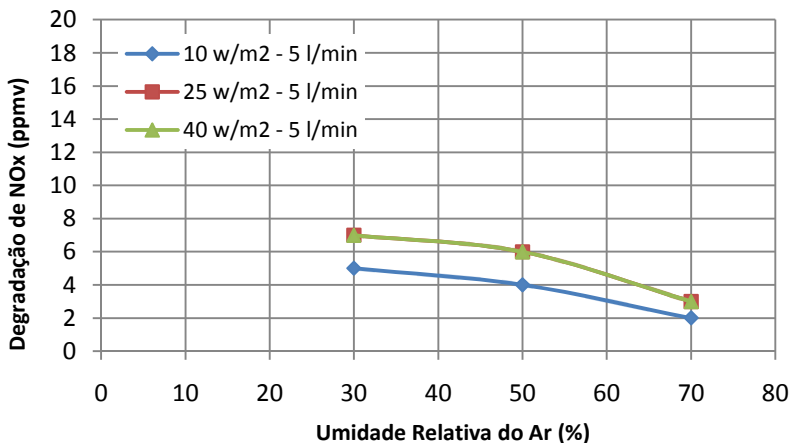


Figura 4.34 – Degradação de NOx x Umidade Relativa do Ar (Taxa de Fluxo de 5 l/min).

Avaliando-se as Figuras 4.33 e 4.34, percebe-se que a degradação apresenta-se constante de 25 para 40 W/m^2 , pode-se analisar erroneamente que com 25 W/m^2 já se consegue atingir a completa ativação de todos os sítios de TiO_2 (rutilo) na superfície da peça. Contudo, o gráfico não esboça isso, mas sim, que a quantidade de sítios de TiO_2 (rutilo) ativados com 25 W/m^2 , já são suficientes para conseguir degradar essa menor quantidade de partículas do poluente que permanecem o tempo necessário na superfície do semiconductor.

Este fenômeno pode ainda ser compreendido da seguinte forma: o TiO_2 gera à nível de superfície os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e, inicialmente, estes radicais vão degradando as partículas do poluente presentes na parte inferior do fluxo. À medida que essa degradação ocorre, as partículas de NO_x da parte superior do fluxo vão descendo, ficando mais próxima da superfície e também são degradadas. Logo, com fluxos maiores, o mecanismo de degradação só tem tempo para degradar as partículas mais próximas da superfície necessitando de uma quantidade menor de sítios ativos de TiO_2 . A Figura 4.35 ilustra este modelo.

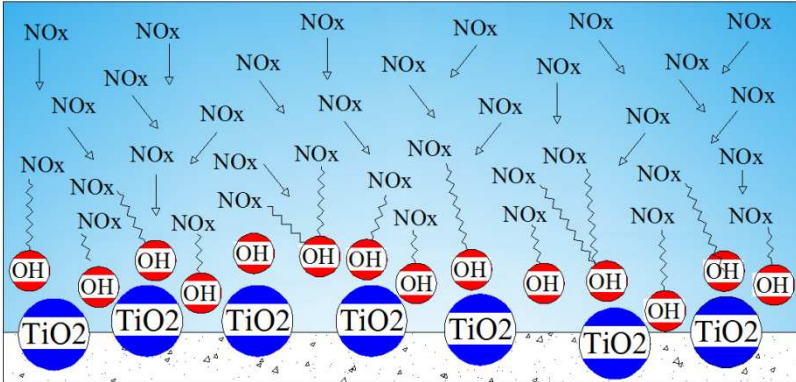


Figura 4.35 – Modelo de Degradação dos NOx.

Logo, para essas condições de ensaio, a máxima degradação que a peça pode atingir e a mínima radiação necessária para que isso ocorra, pode ser visualizada na Tabela 4.21

Tabela 4.21 – Degradação Máxima da Peça (3 e 5 l/min e UR Variável)

Condições Ambientais	Radiação UV-A Necessária (W/m^2)	Degradação Máxima Por Peça (ppmv) - ($mg/hr/m^2$)
3 l/min – 30 % UR	25	10 - 58,80
3 l/min – 50 % UR	25	7 - 41,16
3 l/min – 70 % UR	25	4 - 23,52
5 l/min – 30 % UR	25	7 - 68,60
5 l/min – 50 % UR	25	6 - 58,80
5 l/min – 70 % UR	25	3 - 29,40

A Tabela 4.21 expressa a influência da taxa de fluxo na degradação dos NOx e mostra que com o aumento da taxa de fluxo, para os ensaios simulados em laboratório, há duas conclusões distintas que devem ser enfatizadas:

- Com o aumento da taxa de fluxo, a taxa de degradação do poluente é reduzida em termos de volume (ppmv ou $\mu g/m^3$) de atmosfera poluída. Essa redução é devido ao fato de que quanto maior o fluxo menor é a quantidade de partículas do poluente que permanecem o tempo necessário na superfície para que as reações de fotocatalise consigam degradá-las; e

- Considerando a eficiência das peças ao longo de um intervalo de tempo (por exemplo, 1 hora), com o aumento da taxa de fluxo de 1 para 3 e 5 l/min, a degradação dos NOx em mg/hr/m² é maior. Isso é explicado pelo fato de que com o aumento do fluxo de 1 para 3 e 5 l/min o volume de atmosfera poluída que passa nesse intervalo de tempo é três e cinco vezes maior. Desta forma, a quantidade total de poluente degradada neste intervalo de tempo (1 hora) comparada com a do fluxo de 1 l/min é maior.

Para as simulações realizadas em laboratório, pode-se concluir, então, que com o aumento de 1 para 5 l/min houve um ganho na degradação em mg/hr/m². Contudo, deve-se ressaltar que esse efeito positivo do aumento do fluxo não tem uma tendência linear, mas sim, pressupõe-se que seja uma tendência de um polinômio de segunda ordem. Neste sentido, ter-se-ia uma taxa de fluxo ótima onde esse efeito positivo do aumento do fluxo em termos de mg/hr/m² seria máximo. Desta forma, com taxas de fluxo maiores que essa ótima, as quantidades de poluentes que permaneceriam o tempo necessário na superfície da peça para serem degradadas seriam tão menores que começariam a comprometer a eficiência da peça em mg/hr/m².

Na perspectiva de verificar a existência de uma taxa de fluxo ótima, foram realizados para as PPCs RT3E3 mais ensaios, com uma taxa de fluxo de 7 e 10 l/min. Os ensaios foram conduzidos com umidade relativa do ar de 30 % e radiação UV-A de 40 W/m². Os resultados são apresentados na Figura 4.36.

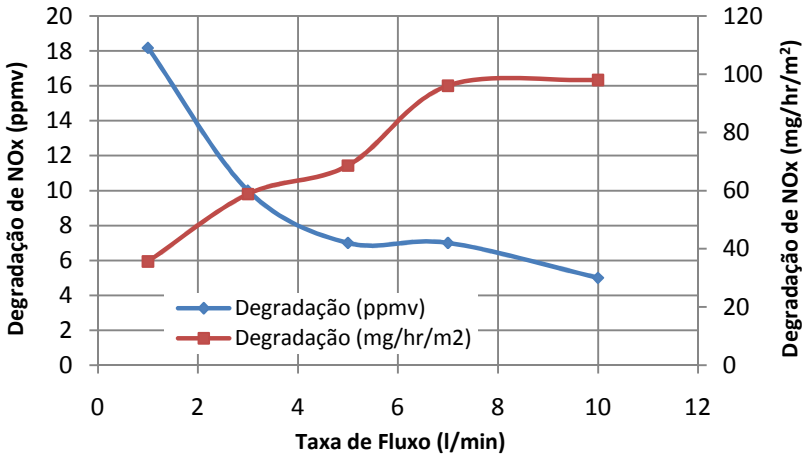


Figura 4.36 – Comportamento da Degradação de NOx Com o Aumento da Taxa de Fluxo (7 e 10 l/min).

Segundo mostra a Figura 4.36, com o aumento da taxa de fluxo, há uma tendência de comportamento da degradação em mg/hr/m^2 de um polinômio de segunda ordem, sendo caracterizado por um ponto de máximo entorno de 10 l/min, ou seja, uma taxa de fluxo ótima. Com essa taxa de fluxo um metro quadrado de pavimento fotocatalítico (RT3E3) seria capaz de degradar 98 mg/hr de NOx, sob essas condições ambientais.

Na Figura 4.37 é proposto o comportamento da degradação dos NOx com os aumentos da taxa de fluxo em termos de degradação por ppmv, mg/m^3 e mg/hr/m^2 .

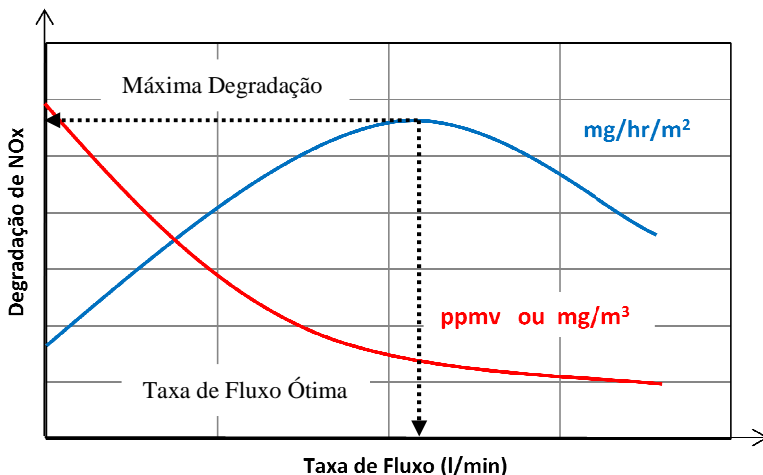


Figura 4.37 – Comportamento da Degradação dos NOx Com Aumentos da Taxa de Fluxo.

De forma geral, pode-se concluir, que as variações das condições ambientais, são preponderantes para o desempenho das peças na degradação dos NOx. Assim, avaliam-se como condições mais propícias para a alta efetividade das peças, lugares com menores umidades relativas do ar e elevada incidência de radiação solar.

Quanto à taxa de fluxo, a partir dos ensaios obtidos em laboratório, recomendar-se-ia a aplicação dos pavimentos fotocatalíticos em locais com certa movimentação das massas de ar próximas a uma taxa de fluxo ótima. Contudo, tem alcance limitado essa recomendação, por alguns motivos:

- Em laboratório, têm-se um controle preciso das condições ambientais, o fluxo apresenta-se constante, com mesma direção e concentração de NOx durante todo ensaio;
- No campo, o comportamento da poluição é caótico, não existindo um fluxo com uma concentração constante de poluição; e
- Os ventos mudam de direção, podendo trazer massas de ar poluídas, assim como massas de ar limpas (ventos marítimos)

dispersando os poluentes e diminuindo sua concentração.

Neste contexto, é mais indicada a aplicação da pavimentação fotocatalítica em locais com altas concentrações de NOx e sem ventos, evitando uma possível dispersão de poluentes.

4.9 APLICAÇÃO DOS RESULTADOS

Esta etapa da pesquisa tem como objetivo, obter a partir dos resultados de laboratório, a quantidade total de NOx que se pode degradar em um determinado dia na cidade de Florianópolis-SC (Trindade). Para isso, foi monitorada a radiação UV-A e a umidade relativa do ar no dia 11/11/2010 (final da primavera). A Tabela 4.22 apresenta as características do dia, a radiação UV-A e a umidade relativa do ar monitorada.

Tabela 4.22 – Monitoramento das Condições Climáticas de Florianópolis-SC

Tempo		Radiação UV-A (W/m ²)	UR (%)	Características do Dia
Hora	Número			
7:00	0,292	2,4	76,67	Ensolarado, sem nuvens
8:00	0,333	6,1	76,35	
9:00	0,375	35,0	73,07	
10:00	0,417	45,9	72,53	
11:00	0,458	57,8	72,29	
12:00	0,500	64,1	71,05	
13:00	0,542	63,3	70,89	
14:00	0,583	52,5	70,56	Nublado
15:00	0,625	22,5	71,89	
16:00	0,667	12,9	72,54	
17:00	0,708	6,8	73,08	
18:00	0,750	3,6	73,87	
19:00	0,792	0,6	74,56	

Na Tabela 4.22 pode-se observar que durante o período de monitoramento, a umidade relativa do ar ficou entorno de 73 %. Deste modo, as curvas de degradação utilizadas para estabelecer a degradação total no dia foram as ensaiadas em laboratório com umidade relativa do ar de 70 % e para as três taxas de fluxo 1, 3 e 5 l/min. Essas curvas são relativas à PPC RT3E3.

Entretanto, considerando que as curvas apresentadas ao longo da pesquisa foram obtidas com três variações de radiação UV-A (10, 25 e 40 W/m²), para esta etapa da pesquisa, com o intuito de ter curvas mais representativas, foram realizados mais ensaios com maior faixa de radiações. Para estas curvas também foram aplicados modelos de correlação. As Figuras 4.38, 4.39 e 4.40, apresentam as curvas obtidas em laboratório (ensaio realizado com uma concentração inicial de NOx de 20 ppmv).

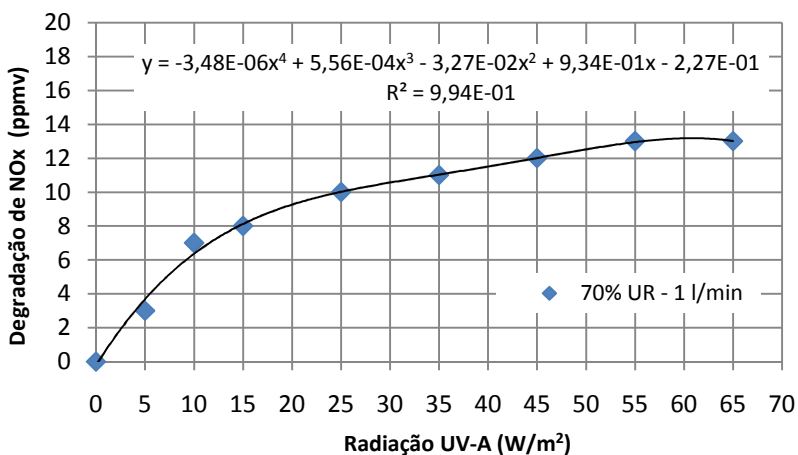


Figura 4.38 – Curva de Degradação de NOx (70% UR - 1 l/min).

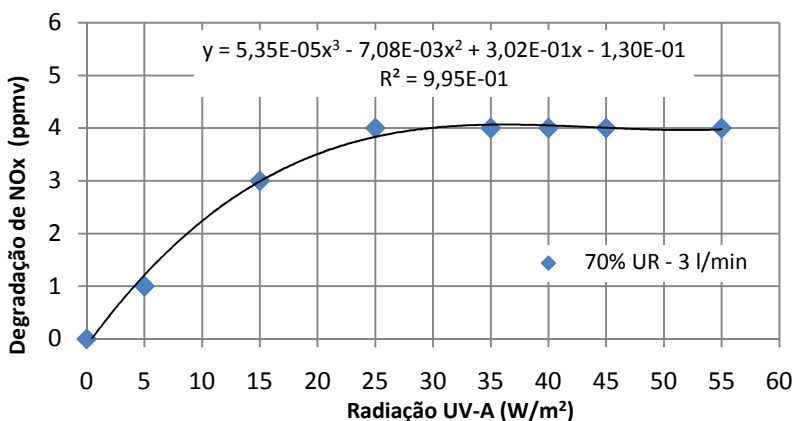


Figura 4.39 – Curva de Degradação de NOx (70% UR - 3 l/min).

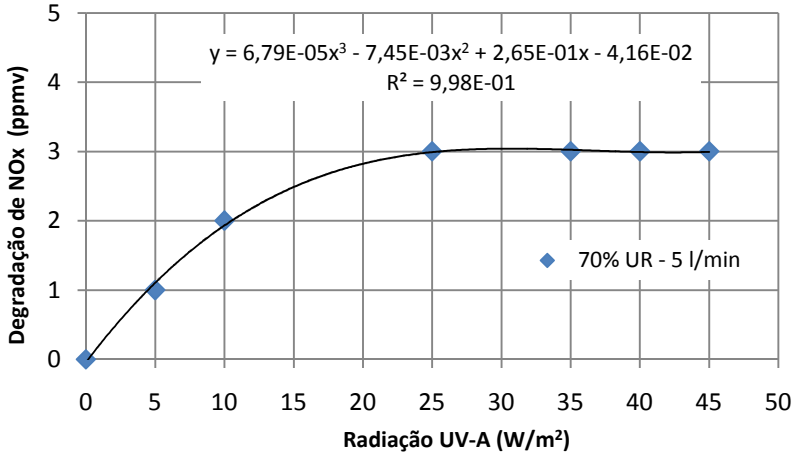


Figura 4.40 – Curva de Degradação de NOx (70% UR - 5 l/min).

Para quantificar a quantidade de NOx que se pode degradar durante todo esse dia (das 7:00h às 19:00h) na cidade de Florianópolis-SC, os dados da radiação UV-A também foram plotados em um gráfico e aplicado uma função (modelo) sobre os pontos, conforme a Figura 4.41.

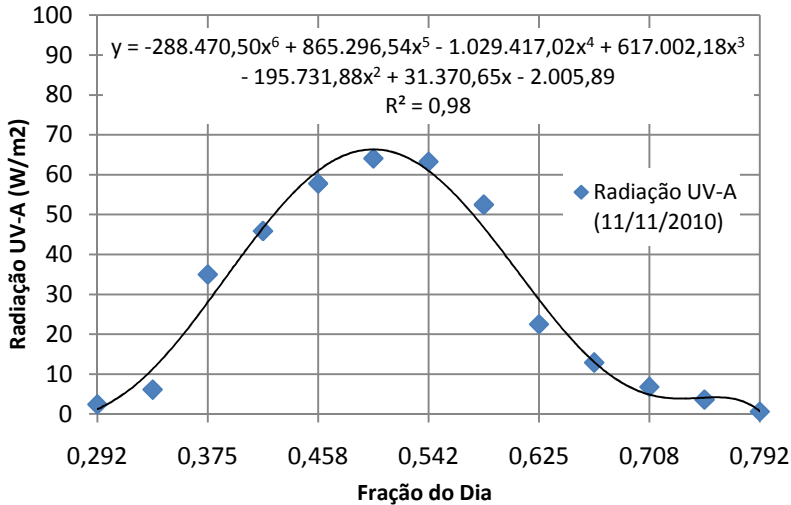


Figura 4.41 – Monitoramento da Radiação UV-A no Dia 11/11/2010 em Florianópolis-SC.

A degradação total no dia foi obtida da seguinte forma:

- Dividiu-se a radiação monitorada das 7:00h às 19:00h em intervalos de 1 hora, ou seja, 12 intervalos, e a partir da função (modelo) apresentada na Figura 4.41, obteve-se a radiação média para cada intervalo; e
- Aplicou-se a radiação média dos intervalos, nas funções de degradação apresentadas nas Figuras 4.38, 4.39 e 4.40. Assim, chegou-se na degradação do intervalo em ppmv e, conseqüentemente, em mg/m².

A Tabela 4.23 apresenta a degradação total para este dia a partir da radiação UV-A e umidade relativa do ar monitorada, considerando uma taxa de fluxo de 1 l/min e uma poluição de NO_x de 20 ppmv.

Tabela 4.23 – Degradação Total no Dia (70% UR - 1 l/min)

Intervalo de Tempo		Radiação Média do Intervalo (W/m ²)	Degradação de NO _x		Degradação de NO _x Acumulada (mg/m ²)
Horas	Número		ppmv	mg/m ²	
7:00-8:00	0,292-0,334	5,37	3,93	7,70	7,70
8:00-9:00	0,334-0,375	19,39	9,15	17,93	25,63
9:00-10:00	0,375-0,417	37,59	11,27	22,09	47,72
10:00-11:00	0,417-0,458	54,73	12,89	25,26	72,98
11:00-12:00	0,458-0,500	64,97	12,93	25,34	98,32
12:00-13:00	0,500-0,542	64,93	12,93	25,34	123,66
13:00-14:00	0,542-0,583	54,70	12,89	25,26	148,92
14:00-15:00	0,583-0,625	37,87	11,30	22,15	171,07
15:00-16:00	0,625-0,667	20,08	9,28	18,19	189,26
16:00-17:00	0,667-0,708	7,84	5,34	10,47	199,73
17:00-18:00	0,708-0,750	3,89	2,94	5,76	205,49
18:00-19:00	0,750-0,792	3,88	2,94	5,76	211,25

De acordo com a Tabela 4.23, para as condições ambientais apresentadas neste dia, considerando uma concentração de 20 ppmv de NO_x, um metro quadrado de pavimentação fotocatalítica (RT3E3) seria capaz de retirar do ar 211,25 mg de NO_x. Logo, 10.000 m² degradaria 2,113 kg de NO_x por dia ou 771,25 kg ao ano (se todos os dias tivessem essa mesma radiação UV-A).

As Tabelas 4.24 e 4.25 apresentam a degradação total de NOx no dia para as taxas de fluxo de 3 e 5 l/min, respectivamente.

Tabela 4.24 – Degradação Total no Dia (70% UR - 3 l/min)

Intervalo de Tempo		Radiação Média do Intervalo (W/m ²)	Degradação de NOx		Degradação de NOx Acumulada (mg/m ²)
Horas	Número		ppmv	mg/m ²	
7:00-8:00	0,292-0,334	5,37	1,30	7,64	7,64
8:00-9:00	0,334-0,375	19,39	3,46	20,34	27,98
9:00-10:00	0,375-0,417	37,59	4,00	23,52	51,50
10:00-11:00	0,417-0,458	54,73	4,00	23,52	75,02
11:00-12:00	0,458-0,500	64,97	4,00	23,52	100,54
12:00-13:00	0,500-0,542	64,93	4,00	23,52	124,06
13:00-14:00	0,542-0,583	54,70	4,00	23,52	147,58
14:00-15:00	0,583-0,625	37,87	4,00	23,52	171,10
15:00-16:00	0,625-0,667	20,08	3,52	20,70	191,80
16:00-17:00	0,667-0,708	7,84	1,83	10,76	202,56
17:00-18:00	0,708-0,750	3,89	0,94	5,53	208,09
18:00-19:00	0,750-0,792	3,88	0,94	5,53	213,62

Tabela 4.25 – Degradação Total no Dia (70% UR - 5 l/min)

Intervalo de Tempo		Radiação Média do Intervalo (W/m ²)	Degradação de NOx		Degradação de NOx Acumulada (mg/m ²)
Horas	Número		ppmv	mg/m ²	
7:00-8:00	0,292-0,334	5,37	1,18	11,56	11,56
8:00-9:00	0,334-0,375	19,39	2,79	27,34	38,9
9:00-10:00	0,375-0,417	37,59	3,00	29,40	68,3
10:00-11:00	0,417-0,458	54,73	3,00	29,40	97,7
11:00-12:00	0,458-0,500	64,97	3,00	29,40	127,1
12:00-13:00	0,500-0,542	64,93	3,00	29,40	156,5
13:00-14:00	0,542-0,583	54,70	3,00	29,40	185,9
14:00-15:00	0,583-0,625	37,87	3,00	29,40	215,3
15:00-16:00	0,625-0,667	20,08	2,83	27,73	243,03
16:00-17:00	0,667-0,708	7,84	1,61	15,78	258,81
17:00-18:00	0,708-0,750	3,89	0,88	8,62	267,43
18:00-19:00	0,750-0,792	3,88	0,88	8,62	276,05

Conforme mostram as Tabelas 4.24 e 4.25, para as condições ambientais apresentadas neste dia, considerando uma concentração de 20 ppmv de NOx, um metro quadrado de pavimentação fotocatalítica (RT3E3) seria

capaz de retirar do ar 213,62 e 276,05 mg de NOx para uma taxa de fluxo de 3 e 5 l/min, respectivamente. Com uma área de 10.000 m², a degradação seria de 2,136 kg para 3 l/min e 2,761 kg para 5 l/min.

4.9.1 Aplicação Hipotética

A Resolução N^o 315 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2002), através do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), a partir de janeiro de 2007, estabeleceu como limites máximos de emissão de NOx para fabricação de veículos leves 0,25 g/km para o ciclo motor de Otto e 0,60 g/km para o ciclo motor de Diesel. Contudo, a partir de janeiro de 2009, os limites máximos de emissão de NOx para fabricação de veículos leves passou a ser de 0,12 g/km para ciclo motor de Otto e 0,25 g/km para o ciclo motor de Diesel.

A Tabela 4.26 demonstra a eficiência da pavimentação fotocatalítica (RT3E3) em uma situação hipotética, considerando um quilômetro de pista de rodagem urbana com 10 m de largura (10.000 m²) onde 10.000 veículos trafegariam das 7:00h às 19:00h no dia 11/11/2010 em Florianópolis (condições ambientais anteriores, item 4.9). Considerando uma taxa de fluxo de 1 l/min e a emissão de NOx por veículo de acordo com o PROCONVE.

Tabela 4.26 – Degradação de NOx Para Uma Situação Hipotética

Ano de Fabricação do Veículo	Tráfego	NOx Acumulado em 1 km de Via (kg)	Degradação de NOx Pela Pavimentação Fotocatalítica (RT3E3)	
			kg	%
2007-2009	10.000*	2,5	2,113	84,52
	10.000**	6,0	2,113	35,22
Após 2009	10.000*	1,2	2,113	100,00
	10.000**	2,5	2,113	84,52

*10.000 veículos leves de ciclo motor de Otto.

**10.000 veículos leves de ciclo motor de Diesel.

A Tabela 4.26, mostra a grande contribuição da pavimentação fotocatalítica para a despoluição do ar em termos de NOx. Pode-se concluir, que dos 10.000 carros (fabricação 2007-2009) que trafegariam neste pavimento, com ciclo de motor Otto, somente 1.528 veículos

poluiriam a atmosfera. Considerando os veículos com um ciclo motor de Diesel, 6.478 veículos poluiriam a atmosfera.

Com um tráfego de veículo fabricados a partir de 2009, a eficiência seria ainda maior. Com 10.000 carros do ciclo de motor Diesel, somente 1.528 veículos poluiriam a atmosfera. Considerando veículos com ciclo motor de Otto, poderia trafegar sem danos ao meio ambiente, em termos de NO_x, 17.775 veículos.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Esta pesquisa estudou, experimentalmente, a incorporação de dióxido de titânio (TiO_2) em peças pré-moldadas de concreto para a degradação de óxidos de nitrogênio (NO_x) presentes na atmosfera. Foram produzidas peças com diferentes espessuras da camada superficial de argamassa fotocatalítica, porcentagens e tipos de TiO_2 . O estudo ainda verificou a influência da adição do TiO_2 nas propriedades mecânicas da argamassa e a influência das condições ambientais na eficiência das peças quanto à degradação dos NO_x .

Os resultados obtidos com as peças pré-moldadas de concreto (PPC) fotocatalíticas produzidas mostraram que se pode ter uma eficiência na degradação dos NO_x entre 45 a 95 %, dependendo do tipo e porcentagem de dióxido de titânio incorporado, da textura superficial da peça e das condições ambientais (concentração de poluente, radiação UV-A, umidade relativa do ar, velocidade do fluxo).

Em relação à influência dos tipos e porcentagens de TiO_2 incorporados, a anatase (10-30 nm), por ter partículas esféricas e maior superfície específica, apresentou maior degradação dos NO_x que o rutilo (10x40 nm). Com maiores teores de anatase e rutilo incorporados nas peças, maior é a eficiência da peça na degradação dos NO_x . Contudo, esta melhoria é comprometida se não houver a preocupação com a textura final da peça, ocasionando desta forma somente um aumento no custo da PPC.

Na pesquisa fica ressaltado que a granulometria utilizada é o fator predominante para a formação da textura superficial (rugosidade) final da peça. Neste sentido, observou-se que quanto mais rugosa é a superfície, maior é a eficiência das peças na degradação dos NO_x .

Este aspecto é verificado com os aumentos da espessura da argamassa fotocatalítica nas peças. Com espessuras da camada superficial de 3 mm, predominou na textura final das peças a granulometria mais aberta da camada de base, obtendo-se alta degradação do poluente. Para as espessuras maiores de 6 e 10 mm, prevaleceu na textura final das peças a granulometria mais fechada da camada superficial, reduzindo a degradação do poluente. Desta forma, a rugosidade ou a textura final da superfície das PPCs é o fator mais importante para otimizar os resultados de degradação do poluente, ou seja, a química superficial no

domínio nanométrico (10^{-9}) é regida principalmente pela área superficial.

No estudo ainda verificou-se que as variações das condições ambientais interferem de forma importante na eficiência das peças. Com maiores valores de radiação UV-A há maiores quantidades de sítios ativos de TiO_2 na superfície das PPCs, melhorando o desempenho na degradação do poluente. Contudo, este aumento na degradação dos NO_x tendem a um limite determinado pela ativação de todos os sítios de TiO_2 presentes na superfície da peça. Logo, após este estágio, os acréscimos de radiação UV-A não representam aumentos na taxa de degradação do poluente, a mesma permanece constante.

De forma contrária, maiores porcentagens de umidade presentes no ar propiciam na superfície das peças uma saturação e uma competição entre as moléculas de água e as partículas do poluente, ocasionando um decréscimo da atividade fotocatalítica.

Assim como a umidade relativa do ar, quanto maior a taxa de fluxo menor é a quantidade de partículas do poluente que permanecem o tempo necessário na superfície da peça para que as reações de fotocatalise heterogênea consigam degradá-las. A taxa de degradação do poluente é reduzida em termos de volume (ppmv ou $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de atmosfera poluída com os aumentos da taxa de fluxo. Entretanto, os aumentos da taxa de fluxo melhoram a degradação do poluente em termos de $\text{mg}/\text{hr}/\text{m}^2$ até uma taxa ótima. A partir desse limite os acréscimos na taxa de fluxo provocam uma diminuição da degradação do poluente em termos de $\text{mg}/\text{hr}/\text{m}^2$.

Quanto à influência da incorporação de TiO_2 nas propriedades mecânicas da argamassa testada neste estudo, verificou-se um redução na resistência à compressão, ocasionada pela elevada superfície específica apresentada pelo TiO_2 .

Com base nos estudos e resultados da pesquisa recomenda-se:

- Executar uma área experimental para monitorar a eficiência dessa tecnologia em campo;
- Verificar a durabilidade e resistência ao desgaste da argamassa de TiO_2 em serviço;

- Avaliar a eficiência do TiO_2 na degradação de outros poluentes atmosféricos;
- Desenvolver métodos para dopagem do dióxido de titânio, para sua ativação com uma faixa do espectro solar maior, ou seja, a partir da luz visível; e
- Estudar e avaliar a aplicação do TiO_2 em camadas betuminosas para purificação do ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, I. T. **A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a Céu Aberto**. Dissertação. 194f. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

ALVES, Annelise K. **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ Por Electrospinning: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2008.

AMARAL, D. M; PIUBELI, F. A. **A Poluição Atmosférica Interferindo na Qualidade de Vida da Sociedade**. Simpósio de Engenharia de Produção – X SIMPEP. Universidade Estadual Paulista – UNES. São Paulo, 2003.

AO, C. H.; LEE, S. C. **Indoor Air Purification by Photocatalyst TiO₂ Immobilized on An Activated Carbon Filter Installed in An Air Cleaner**. Chemical Engineering Science 60, 103 – 109. Hong Kong, 2005.

AO, C. H.; LEE, S. C.; MAK, C. L.; CHAN, L. Y. **Photodegradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) and NO For Indoor Air Purification Using TiO₂: Promotion Versus Inhibition Effect of NO** Applied Catalysis B: Environmental 42, 119–129. Hong Kong, 2003.

ARAÑA, J.; HERRERA, J.; DOÑA, J.; GONZÁLEZ, O.; VIERA, A.; PÉREZ, J.; MARRERO, P.; ESPINO, V. **TiO₂ Photocatalysis as a Tertiary Treatment of Naturally Treated Wastewater**. Catalysis Today 76, 279–289. Spain, 2002.

BALTAR, C. A. M et al. **Rochas e Minerais Industriais - Minérios de Titânio**. Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia, Coordenação de Processos Mineraiis – COPM. Rio de Janeiro, 2005.

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

BEELDENS, A. **Air Purification by Road Materials: Results of The Test Project in Antwerp.** In: On Photocatalysis, Environment and Construction Materials. Italy, 2007.

BERDAHL, P; AKBARI, H. **Evaluation of Titanium Dioxide as a Photocatalyst for Removing Air Pollutants.** California Energy Commission, PIER Energy-Related, Environmental Research Program. USA, 2008.

BERGIN, M. S. et al. **Quantification of Individual VOC Reactivity Using a Chemically Detailed, Three-Dimensional Photochemical Model.** Environmental Science e Technology 29, 3029-3037. USA, 1998.

BIATO, Márcia F. **Convenção – Quadro das Nações Unidas Sobre Mudança no Clima.** Trabalho Final de Especialização. Universidade do Legislativo Brasileiro – UNILEGIS e Universidade Federal do Mato Grosso do Sul – UFMS. Brasília, 2004.

BOLTE, Gerd. **Innovative Building Materials - Reduction of Pollutants With TioCem®.** HeidelbergCement Technology Center. ZKG International. 2009.

BONA, Arnaldo. **Desenvolvimento de Métodos Catalíticos para Determinação de Dióxido de Enxofre no Meio Ambiente.** Tese de Doutorado. Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 1994.

BROUWERS, H. J. H; HÜSKEN, G. **Air purification by Cementitious Materials: Evaluation of Air Purifying Properties.** International Conference on Constuction And Building Technologic – ICCBT, 263-274. University of Twente. The Netherlands, 2008.

CAVALCANTI, Francisco C. S. *et al.* **Mudanças Climáticas e o Protocolo de Quioto: Implicações Para Inserção da Região Amazônica no Mercado de Carbono.** Agropecuária, Meio-Ambiente, e Desenvolvimento Sustentável. SOBER - Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Universidade Federal do Acre. Rio Branco, 2008.

CETESB. **Estudo do Comportamento do Ozônio na Região**

Metropolitana de São Paulo. Departamento de Qualidade Ambiental. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2000.

_____. **Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo.** Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2008.

_____. **Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo.** Governo do Estado de São Paulo, Secretaria do Meio Ambiente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, 2009.

CHANG, C.C. et al. **Effects of Reactive Hydrocarbons on Ozone Formation in Southern Taiwan.** Atmospheric Environment 39, 2867-2878. Taiwan, 2005.

CHAVES, Daniel. **O Gelo Quebrado em Copenhagen: O Que Resultou da COP 15?** Laboratório de Estudos do Tempo Presente. Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2009.

CHEN, D. H.; LI, K; YUAN, R. **Photocatalytic Coating on Road Pavements/Structures for NOx Abatement.** Photocatalysis & Solar Processing Laboratory, Office of Air Quality Planning and Standards, Texas Air Research Center, Lamar University. USA, 2007.

CHEN, J; POON, C.-S. **Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications.** Building and Environment 44, 1899-1906. Hong Kong, 2009.

CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, D. **Solar Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde by Sol-gel TiO₂ Thin Film For Enhancement of Indoor Air Quality.** Solar Energy 77, 129–135. Hong Kong, 2004.

CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. **Photocatalytic TiO₂ Films and Membranes For The Development of Efficient Wastewater Treatment and Reuse Systems.** Desalination 202, 199–206. USA, 2007.

CONAMA. **Resolução N° 315.** Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasil, 2002.

CORTEZ, Henrique. **Aquecimento Global e Água**. Série Consciência e Meio Ambiente. 2004.

CRUZ, Luiz O. M. **Pavimento Intertravado de Concreto: Estudo dos Elementos e Métodos de Dimensionamento**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, COPPE. Rio de Janeiro, 2003.

DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; WITTE, B.; BEELDENS, A.; LANGENHOVE, H. V. **Heterogeneous Photocatalytic Removal of Toluene From Air on Building Materials Enriched With TiO₂**. Building and Environment 43, 406–414. Belgium, 2008.

DIAS, Anderson A. C. **A Atmosfera Terrestre: Composição e Estrutura**. Caderno de Física. Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana – UEFS. Feira de Santana, 2007.

DOMÈNECH, X. **Photocatalysis For Aqueous Phase Decontamination: Is TiO₂ the Better Choice?** In: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Trace Metals in The Environment 3, Elsevier Science Publishers B. V. France, 1993.

DORNELLES, K. A. **Absortância Solar de Superfícies Opacas: Métodos de Determinação e Base de Dados para Tintas Látex Acrílica e PVA**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas/SP. 2008.

EEA. **Air Pollution by Ozone in Europe in Summer 2005**. European Environment Agency. Overview of Exceedances of EC Ozone Threshold Values for April–September 2005. EEA Technical Report. 2006.

EL HAJJOUJI, H. et al. **Photochemical UV/TiO₂ Treatment of Olive Mill Wastewater (OMW)**. Bioresource Technology 99, 7264–7269. Marocco, 2008.

EPA. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. Enviromental Protection Agency for Environmental Research Information, 815/R-99-014. 1999.

FERENBAUGH, R. W. **Effects of Simulated Acid Rain on *Phaselus vulgaris* L.** American Journal of Botany 63, 283-288. USA, 1976.

FERREIRA, Ivete V. L. **Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário.** Tese de Doutorado. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2005.

FIORITI, Cesar F. **Pavimentos Intertravados de Concreto Utilizando Resíduos de Pneu Como Material Alternativo.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos, 2007.

FLORES, R. G. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e Heterogêneos na Degradação de Efluentes de Curtume.** Dissertação de Mestrado. 76 fl. Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Santa Maria, 2008.

FRASSON JUNIOR, A. **Proposta de Metodologia de Dosagem e Controle do Processo Produtivo de Blocos de Concreto para Alvenaria Estrutural.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2000.

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

FUJISHIMA, A.; RAO, T.; TRYK, D. **Titanium dioxide photocatalysis** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1, 1-21. Japan, 2000.

FUJISHIMA, A; HASHIMOTO K; WATANABE T. **TiO₂, Photocatalysis, Fundamentals and Applications, BKC.** Japan, 1999.

GÁLVEZ, J. B. et al. **Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogênea: Estado Del Arte.** In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea. Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p.51-76. 2001.

GIROTO, Jeanne A. **Estudo da Degradação Fotocatalítica de Soluções Aquosas de Polietilenoglicol, Poliacrilamida e Polivinilpirrolidona.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2007.

GODOY, Sara G. M.; PAMPLONA, João B. **O Protocolo de Kyoto e os Países em Desenvolvimento.** Pesquisa & Debate, vol. 18, n^o 2. São Paulo, 2007.

GUARINO. M.; COSTA, A.; PORRO, M. **Photocatalytic TiO₂ Coating to Reduce Ammonia and Greenhouse Gases Concentration and Emission From Animal Husbandries.** Bioresource Technology 99, 2650-2658. Milan, Italy, 2008.

GUERRINI G. L; PECCATI E. **Photocatalytic Cementitious Roads for Depollution.** In: On Photocatalysis, Environment and Construction Materials. Italy, 2007.

GULARTE, Thaís S.; OLIVEIRA, Rafael S. **A Convenção – Quadro Sobre Mudanças Climáticas e as Responsabilizações dos Estados Pela Redução da Emissão dos Gases de Efeito Estufa.** Universidade Federal de Santa Maria – UFSM e Centro Universitário Franciscano UNIFRA. 2007.

HARRISON, R. M. **Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental and Pollution.** Royal Society of Chemistry. 1992.

HERRMANN J. M. et al. **Photocatalysis: From Fundamentals to Self-cleaning Glass Application.** In: Proceedings International RILEM, Symposium On Photocatalysis. Environment and Construction Materials. Florence, Italy. Bagnaux, France: RILEM Publications. p. 41–8. 2007.

HERRMANN, J. M. **Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications To The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants.** Catalysis Today 53, 115-129. France, 1999.

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.

HOFFMANN, M. R; MARTIN, S. T; CHOI, W; BAHNEMANN, D. W. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** American Chemical Society 95, 69-96. USA, 1995.

HOOD, Rogério da S. S. **Análise da Viabilidade Técnica da Utilização de Resíduos de Construção e Demolição Como Agregado Miúdo Reciclado na Confecção de Blocos de Concreto Para Pavimentação.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2006.

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

IPCC. **In Climate Change 2001: The Scientific Basis.** Intergovernmental Panel On Climate Change. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.

KNAPTON, J. **The Civil Aviation Authority Recommendations for The Use of Pavers on Aircraft Pavements.** Fifth International Concrete Block Paving Conference, 493-499. Tel-Aviv. Israel, 1996.

LACASTA. Nuno S.; BARATA, Pedro M. **O Protocolo de Quioto Sobre Alterações Climáticas: Análise e Perspectivas.** Clima e Eficiência Energética. 1999.

LACEY, M. E. Q; SCHIRMER, W. N. **O Uso da Fotocatálise para a Desinfecção e Desodorização do Ar Interno.** Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais V. 4, N° 2, Maio/Ago, 2008.

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.

LESSA, R. N. T. **Apostila - Ciclo do Nitrogênio.** Disciplina de Química Ambiental II. Instituto de Química e Geociências, Departamento de Química Analítica e Inorgânica, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2007.

LICCIULLI, Antonio. *et al.* **Materiali Fotocatalitici**. Scienza e Tecnologia Dei Materiali Ceramici. Italy, 2008.

LILLIEFORS, H.W. **On the Kolmogorov-Smirnov Test for Normality With Mean and Variance Unknown**. Journal of the American Statistical Association, Washington, v.62, n.318, p.399-402. USA, 1967.

LIM, T. H et al. **Photocatalytic Decomposition of NO by TiO₂ Particles**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 134, 209-217. South Korea, 2000.

LITTER, M. **Heterogeneous Photocatalysis (Review)**. Applied Catalysis B: Environmental. v.23, p. 89-114, 1999.

LOU, J. C; CHUNG, K. F; CHEN, K. S. **An Optimization Study of Total Emission Controls for Particulate Pollutants**. Journal of Environmental Management 43, 17-28. Taiwan, Republic of China, 1993.

LYDAKIS-SIMANTIRIS, N. et al. **Disinfection of Spring Water and Secondary Treated Municipal Wastewater by TiO₂ Photocatalysis**. Desalination 250, 351-355. Greece, 2009.

MACEDO, L.C.; PAULI, E.; MANECHINI B.; ZAIA, D.; SANTANA, H. **Remediação de Águas Residuais por Fotocatálise Heterogênea: Estudo dos Parâmetros Experimentais Aplicados a Fotocatálise Eletroquímica**. Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n. 1, p. 11-21, jan./jun. 2006.

MACHADO, Daniela S. *et al.* **Entendendo o Protocolo de Kyoto e o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo**. Departamento de Ciências Econômicas da Universidade Presbiteriana Mackenzie. 2006.

MACHADO, Maurício. **Chuva Ácida**. Portal Amanatureza - Ajuda ao Meio Ambiente. 2007. Disponível em: <<http://amanatureza.com/conteudo/artigos/chuva-acida>>.

MAGGOS, T.; PLASSAIS, A.; BARTZIS, J.G. **Photocatalytic Degradation of NO_x in a Pilot Street Canyon Configuration Using**

TiO₂-mortar Panels. Environ Monit Assess 136, 35-44. Athens, Greece, 2008.

MAIA, Arnaldo. **Titânio.** Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, 2001.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry.** 6 ed. 1994.

MARTINS, Leila. D. **Sensibilidade da Formação do Ozônio Troposférico às Emissões Veiculares na Região Metropolitana de São Paulo.** Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2006.

MATSUOKA, M. *et al.* **Photocatalysis for New Energy Production - Recent Advances in Photocatalytic Water Splitting Reactions for Hydrogen Production.** Catal. Today 122, 51-61. Japan, 2007.

MAY, Peter H. *et al.* **Economia do Meio Ambiente: Teoria e Prática.** Rio de Janeiro: Campus, 2003.

MCT. **Comunicação Nacional Inicial do Brasil à Convenção-Quadro das Nações Unidas Sobre Mudança do Clima.** Ministério da Ciência e Tecnologia. Coordenação Geral de Mudanças Globais do Clima. Brasília, 2004.

MEDEIROS, J. *et al.* **Blocos de Concreto para Alvenaria Estrutural: Avaliação de Parâmetros Básicos para a Produção.** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Brasil. Proceedings. 5^o International Seminar on Structural Masonry for Developing Countries. Florianópolis, 1994.

MEZOTO, Antônio A. **Química Atmosférica: A Química Sobre Nossas Cabeças.** Cadernos Temáticos de Química. 2001.

MGUIG, B. *et al.* **CO Oxidation Over Anatásio TiO₂-(001).** Journal of Molecular Structure (Theochem) 709, 73-78. France, 2004.

MORAIS, J. L. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, Para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário.** Tese de Doutorado. 207 fl. Universidade Federal do Paraná-UFPR,

Programa de Pós-Graduação em Química. Curitiba, 2005.

MULLER, Rodrigo M. **Avaliação de Transmissão de Esforços em Pavimentos Intertravados de Blocos de Concreto**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.

NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.
Disponível em: <www.nanoamor.com>. Acesso: 25 de agosto de 2010.

NBR NM-248. **Agregados – Determinação da Composição Granulométrica**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2003.

NBR NM-46. **Agregados – Determinação do Material Fino que Passa Através da Peneira 75 Micrômetro, por Lavagem**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2003.

NBR NM-53. **Agregado Graúdo – Determinação de Massa Específica, Massa Específica Aparente e Absorção de Água**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2003.

NBR 11578. **Cimento Portland Composto**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 1991.

NBR 7215. **Resistência a Compressão do Cimento Portland**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 1996.

NBR 7251. **Agregado em Estado Solto – Determinação da Massa Unitária**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 1982.

NBR 9780. **Peças de Concreto Para Pavimentação – Determinação da Resistência a Compressão**. ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 1987.

NEGRI, J. C. **Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NOx Gerado em Usinas Termoeletricas 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.

NI, M. *et al.* **A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 401-425. Hong Kong, 2007.

OLIVEIRA, Alexandre L. **Contribuição Para Dosagem e Produção de Peças de Concreto Para Pavimentação.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2004.

OLIVEIRA FILHO, Kepler S; SARAIVA, Maria F. O. **Astronomia e Astrofísica.** Textos e Notas de Aula. Departamento de Astronomia do Instituto de Física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Porto Alegre, 2004.

PAGNUSSAT, Daniel T. **Utilização de Escória Granulada de Fundição (EGF) em Blocos de Concreto para Pavimentação.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, 2004.

PEDROSO, A. N. V. **Poluentes Atmosféricos e Plantas Bioindicadoras.** Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente Instituto de Botânica – IBT. São Paulo, 2007.

PEKAKIS, P.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. **Treatment of Textile Dyehouse Wastewater by TiO₂ Photocatalysis.** Water Research 40, 1276-1286. Greece, 2006.

POON, C. S.; CHEUNG, E. **NO Removal Efficiency of Photocatalytic Paving Blocks Prepared With Recycled Materials.** Construction and Building Materials 21, 1746–1753. Hong Kong, 2007.

ROMERO, M. *et al.* **Solar Photocatalytic Degradation of Water and Air Pollutants: Challenges and Perspectives.** Solar Energy 66, Nº 2, 169-182. Madrid, Spain, 1999.

ROSEIRO, M. N. V. **Poluentes Atmosféricos: Algumas Conseqüências Respiratórias na Saúde Humana.** VII Congresso Brasileiro de Saúde Coletiva, ABRASCO/UNB. Brasília-DF, 2003.

RYU, C.S.; KIM, M.; KIM, B. **Photodegradation of Alachlor With The TiO₂ Fil Immobilised on The Glass Tube in Aqueous Solution.** Chemosphere 53, 765–771. South Korea, 2003.

SANTOS, Silvana K. **Processo Fotocatalítico Acoplado à Microfiltração para Degradação de Poluentes Orgânicos Recalcitrados.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, 2007.

SCHAFFER, D. **Effectiveness of Photocatalytic Cement in Concrete for Long-term Sustainability: Cleaner Pavements, Cleaner Air.** The U.S. House of Representatives Committee on Highway and Infrastructure, Subcommittee on Highways and Transits. USA, 2005.

SHACKEL, B. **Computer Based Procedures For the Design and Specification of Concrete Block Pavements.** Fourth International Concrete Block Paving Conference, Vol. 1, pp. 79-87. Australia, 1992.

SILVA, Lisiane P. **Modificação e Imobilização de TiO₂ Visando a Degradação de Compostos Orgânicos Poluentes Via o Processo de Fotocatálise Heterogênea.** Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2007.

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

STERN, Nicolas. **Stern Review Report on the Economics of Climate Change.** 2006. Disponível em: <http://www.hm-treasury.gov.uk/independent_reviews/stern_review_economic_mics_climate_change/stern_review_report.cfm>. Acesso: 12 de fevereiro de 2010.

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

T&A PRÉ-FÁBRICADOS. **Manual Técnico de Piso Intertravado de Concreto.** Fortaleza, 2005.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM W. F. **Processos Oxidativos**

Avançados – Conceitos Teóricos. Caderno Temático. V. 3. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental. Campinas, 2004.

TRICHÊS, Glicério. **Concreto Compactado a Rolo Para Aplicação em Pavimentação: Estudo do Comportamento na Fadiga e Proposição de Metodologia de Dimensionamento.** Tese de Doutorado CTA/ITA, São José dos Campos. São Paulo, 1993.

VINGARZAN, R. **A Review of Surface Ozone Background Levels and Trends.** Atmospheric Environment 38, 3431-3442. Canada, 2004.

WATTS, M. J; COOPER, A. T. **Photocatalysis of 4-Chlorophenol Mediated by TiO₂ Fixed to Concrete Surfaces.** Solar Energy 82, 206-211. USA, 2008.

WEST, Larry. **Ozone: The Good and Bad of Ozone. Origins and Characteristics of Stratospheric and Ground-Level Ozone.** Environmental Issues Guide, 2005. Disponível em: <<http://environment.about.com>>. Acesso: 28 de abril de 2010.

WWF. WorldWide Fund For Nature. Disponível em: <www.panda.org>. Acesso: 20 de fevereiro de 2010.

YU, H.; LEE, S. C.; YU, J.; AO, C. H. **Photocatalytic Activity of Dispersed TiO₂ Particles Deposited on Glass Fibers.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 246, 206–211. Hong Kong, 2006.

YU, J. C.-M. **Ambient Air Treatment by Titanium Dioxide (TiO₂) Based Photocatalyst in Hong Kong.** Technical Report Prepared for the Environmental Protection Department, HKSAR. The Chinese University of Hong Kong. Hong Kong, 2002.

YU, J. C.-M. **Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide (TiO₂) Based Products.** Environmental Protection Department, HKSAR. Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong. Hong Kong, 2003.

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.

ZHANG, W. et al., **Applied Catalysis A: General**. 2009.

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

ANEXOS

ANEXO A
Dados da Radiação Global no Estado de São Paulo

Anexo A.1- Paulínea (2008)

Mês Dia	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembre		dezembro	
	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)	Meda (mm²)	Maximo (mm²)
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	90	391	149	583	153	614	234	823	216	805	246	893	287	1009
02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	152	680	92	367	66	267	--	--	117	484	127	671	196	933
03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	152	625	141	627	51	267	--	--	232	805	167	695	222	917
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	72	430	158	661	188	705	--	--	146	553	247	736	320	1072
05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	166	628	198	643	137	699	--	--	123	723	133	620	250	993
06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	163	625	--	--	181	704	198	723	79	116	103	667	262	1051
07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	131	617	--	--	172	702	89	377	126	792	136	522	306	974
08	--	--	--	--	--	--	--	--	116	673	158	626	168	640	26	133	37	374	267	928	223	991	246	916
09	--	--	--	--	276	928	205	737	68	442	120	611	166	646	133	385	--	--	249	946	276	961	282	994
10	--	--	--	--	234	825	167	795	85	461	106	403	161	609	152	757	30	228	254	962	193	864	213	898
11	--	--	--	--	135	539	129	838	78	533	151	610	166	633	198	725	233	819	218	845	177	561	132	519
12	--	--	--	--	54	274	45	781	90	504	146	391	169	637	196	727	--	--	157	702	163	582	134	517
13	--	--	--	--	63	328	222	816	61	318	145	392	173	638	123	494	--	--	253	968	211	819	244	854
14	--	--	--	--	119	484	57	297	138	688	157	613	171	641	77	605	--	--	279	899	203	952	189	830
15	--	--	--	--	99	454	168	759	178	675	116	540	173	650	56	454	--	--	272	899	272	870	172	727
16	--	--	--	--	117	638	99	801	165	649	168	651	175	654	--	--	--	--	267	919	289	992	113	514
17	--	--	--	--	26	83	99	685	113	512	168	649	108	636	--	--	--	--	242	928	251	861	233	946
18	--	--	--	--	257	899	214	786	172	633	158	636	74	547	--	--	--	--	133	766	235	875	227	780
19	--	--	--	--	239	905	122	626	175	664	152	596	72	533	--	--	--	--	113	597	281	892	244	1063
20	--	--	--	--	233	835	39	142	172	648	151	596	73	543	--	--	--	--	231	830	301	1016	178	767
21	--	--	--	--	189	853	108	497	177	670	86	418	102	525	216	782	--	--	219	929	236	920	201	844
22	--	--	--	--	166	677	176	753	168	639	84	416	167	625	196	731	--	--	126	636	224	823	171	889
23	--	--	--	--	238	879	206	776	169	635	109	497	162	665	233	742	--	--	275	881	266	938	221	899
24	--	--	--	--	204	880	97	709	158	604	50	265	134	630	238	743	--	--	215	788	219	969	261	853
25	--	--	--	--	238	912	183	744	157	632	147	549	158	619	189	752	--	--	292	955	269	1115	111	542
26	--	--	--	--	--	--	200	721	161	619	162	619	179	657	212	762	160	837	262	908	206	1040	208	822
27	--	--	--	--	--	--	206	756	166	621	140	610	171	628	231	831	209	738	170	740	249	932	245	902
28	--	--	--	--	--	--	207	760	168	638	--	--	165	605	215	774	264	968	237	749	234	745	276	921
29	--	--	--	--	--	--	108	607	47	300	--	--	164	620	179	711	247	929	265	928	270	1012	247	973
30	--	--	--	--	--	--	81	453	39	230	--	--	159	604	158	712	104	443	160	701	280	951	303	1020
31	--	--	--	--	--	--	--	--	82	335	--	--	157	645	234	818	--	--	246	925	--	--	213	912
MEDIA	--	--	--	--	168	674	165	675	129	556	133	559	148	607	159	638	164	660	206	793	223	850	225	866

(Fonte: CETESB, 2008)

Anexo A.2 – Bauru (2008)

Mês	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembro		dezembro		
	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	Méda (mm)	Máxima (mm)	
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	112	580	165	717	155	662	266	903	259	905	254	981	354	1078	
02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	186	823	83	357	56	348	252	833	165	660	77	395	277	811	
03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	173	715	149	669	83	354	234	813	191	728	243	901	320	1081	
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	124	621	171	691	196	795	235	860	136	508	233	821	364	1137	
05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	168	694	178	714	119	665	249	843	63	235	211	926	332	1066	
06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	171	689	174	790	207	765	197	778	85	362	108	597	326	1073	
07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	170	675	171	688	203	766	148	531	175	870	111	428	336	1087	
08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	159	700	174	693	19	124	174	864	286	1009	267	849	374	1080	
09	--	--	--	--	--	--	--	--	154	640	131	660	177	701	111	416	257	879	253	1003	250	902	286	1072	
10	--	--	--	--	--	--	--	--	205	775	154	697	171	697	222	836	252	875	301	1087	219	858	246	993	
11	--	--	--	--	--	--	--	--	137	776	147	670	180	718	222	801	260	891	142	561	246	908	146	847	
12	--	--	--	--	--	--	--	--	174	750	168	686	179	709	204	727	228	824	278	1025	251	916	181	655	
13	--	--	--	--	--	--	--	--	89	490	160	678	182	718	189	794	28	91	293	1023	250	959	267	823	
14	--	--	--	--	--	--	--	--	124	624	169	676	180	712	196	810	213	860	307	1013	282	964	355	1069	
15	--	--	--	--	--	--	--	--	172	727	122	507	181	715	197	800	226	874	312	1013	311	991	204	752	
16	--	--	--	--	--	--	--	--	155	708	182	734	184	723	235	831	255	927	289	1021	324	1090	115	677	
17	--	--	--	--	--	--	--	--	154	697	181	725	184	713	241	845	303	993	248	792	308	1053	317	909	
18	--	--	--	--	--	--	--	--	183	722	172	690	181	716	239	852	307	1000	206	992	309	1009	334	982	
19	--	--	--	--	--	--	--	--	132	724	165	641	178	704	231	820	260	910	76	251	345	1107	326	1076	
20	--	--	--	--	--	--	--	--	189	749	165	668	177	702	237	842	83	639	297	958	359	1091	341	1027	
21	--	--	--	--	--	--	--	--	134	725	175	554	175	688	240	843	162	958	116	582	317	980	304	1155	
22	--	--	--	--	--	--	--	--	180	726	81	251	181	710	233	825	213	1025	166	607	350	1092	294	1089	
23	--	--	--	--	--	--	--	--	179	711	156	725	178	698	238	827	290	1029	303	1025	267	949	310	1018	
24	--	--	--	--	--	--	--	--	154	663	40	198	142	684	249	826	282	974	287	995	293	906	308	977	
25	--	--	--	--	--	--	--	--	157	728	148	650	175	692	229	825	278	959	313	1022	312	1106	143	446	
26	--	--	--	--	--	--	--	--	177	693	173	691	188	725	239	823	204	877	285	1007	326	1051	247	812	
27	--	--	--	--	--	--	--	--	180	707	161	650	185	714	261	895	299	1011	185	728	309	1079	201	778	
28	--	--	--	--	--	--	--	--	175	693	164	650	177	701	243	848	320	1020	291	967	270	1004	274	716	
29	--	--	--	--	--	--	--	--	24	156	170	673	174	693	145	555	293	932	306	999	340	1065	252	984	
30	--	--	--	--	--	--	--	--	139	529	166	686	147	674	165	850	167	653	191	789	328	1126	366	1106	
31	--	--	--	--	--	--	--	--	98	476	--	--	--	--	154	670	269	859	--	--	245	873	--	250	872
MÉDIA	--	--	--	--	--	--	--	--	158	660	151	645	171	690	196	739	234	855	227	826	270	937	281	939	

(Fonte: CETESB, 2008)

Anexo A.3- Marília (2008)

Mês Dia	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembro		dezembro	
	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)	Medi (mm)	Máxi (mm)
01	--	--	--	--	--	--	--	--	52	179	120	662	159	690	155	673	265	881	256	913	157	617	295	946
02	--	--	--	--	--	--	--	--	49	296	189	687	108	425	72	494	237	856	147	802	93	513	227	977
03	--	--	--	--	--	--	--	--	75	298	194	733	142	558	65	225	221	827	178	700	243	922	317	997
04	--	--	--	--	--	--	--	--	110	543	164	718	191	702	210	811	239	860	149	599	209	783	272	991
05	--	--	--	--	--	--	--	--	206	739	186	690	201	734	129	669	248	868	64	306	175	716	298	1091
06	--	--	--	--	--	--	--	--	241	945	188	686	196	720	217	799	112	549	84	406	93	381	264	931
07	--	--	--	--	--	--	--	--	236	829	185	675	190	713	198	763	209	867	227	875	120	478	289	1031
08	--	--	--	--	--	--	--	--	199	748	150	607	197	724	25	123	199	871	311	1035	219	961	252	915
09	--	--	--	--	--	--	--	--	136	556	183	711	192	711	100	474	251	882	248	986	192	793	298	942
10	--	--	--	--	--	--	--	--	203	778	174	692	195	704	233	823	246	874	331	1001	223	814	243	1044
11	--	--	--	--	--	--	--	--	219	790	165	692	201	744	225	800	255	885	82	454	212	776	189	770
12	--	--	--	--	--	--	--	--	212	767	161	683	204	743	208	754	215	878	289	1013	242	772	199	759
13	--	--	--	--	--	--	--	--	83	447	175	648	206	744	140	615	33	179	294	993	249	912	259	1017
14	--	--	--	--	--	--	--	--	133	598	187	690	204	736	218	811	173	700	292	1003	285	929	329	1040
15	--	--	--	--	--	--	--	--	208	717	110	497	207	750	212	812	247	932	332	1014	307	1000	199	716
16	--	--	--	--	--	--	--	--	124	516	208	754	207	750	229	825	266	953	254	848	268	1049	145	778
17	--	--	--	--	--	--	--	--	183	700	207	756	210	759	240	842	302	1010	273	969	264	834	249	819
18	--	--	--	--	--	--	--	--	200	742	193	713	207	752	238	843	306	1018	210	769	253	930	265	926
19	--	--	--	--	--	--	--	--	208	756	183	686	205	749	235	821	242	828	119	472	316	1049	303	938
20	--	--	--	--	--	--	--	--	210	764	176	658	202	738	239	841	67	415	282	850	308	1023	298	935
21	--	--	--	--	--	--	--	--	214	754	140	552	202	734	239	827	138	701	139	600	249	859	285	952
22	--	--	--	--	--	--	--	--	206	749	94	389	204	740	234	828	315	1039	299	1003	217	954	275	911
23	--	--	--	--	--	--	--	--	203	739	151	708	173	696	236	828	275	994	298	946	260	1087	311	1080
24	--	--	--	--	--	--	--	--	198	797	25	111	144	749	244	849	227	1026	280	1003	261	968	292	970
25	--	--	--	--	--	--	--	--	188	720	155	730	195	716	190	827	265	930	287	980	255	962	91	335
26	--	--	--	--	--	--	--	--	202	735	193	710	212	758	241	840	231	940	249	926	249	948	211	784
27	--	--	--	--	--	--	--	--	200	740	154	640	210	759	252	881	287	1000	210	844	302	1013	207	780
28	--	--	--	--	--	--	--	--	206	718	181	681	173	743	245	861	317	1038	199	815	252	925	210	631
29	--	--	--	--	--	--	--	--	39	231	185	707	195	740	156	606	259	1022	276	980	266	944	255	953
30	--	--			--	--	81	305	50	230	160	702	164	730	214	896	150	517	146	699	290	956	267	943
31	--	--			--	--			134	726			155	605	269	921			234	674	--	--	191	953
MÉDIA	--	--	--	--	--	--	81	305	165	643	165	652	189	714	197	743	227	845	222	822	238	863	251	899

(Fonte: CETESB, 2008)

Anexo A.4 – Ribeirão Preto (2008)

Dia	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembro		dezembro	
	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)	Meda (Win?)	Maxma (Win?)
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	359	988	310	914	242	797	--	--	
02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	338	950	136	533	283	889	--	--	
03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	134	604	--	--	304	910	311	910	326	948	--	--	
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	199	709	--	--	315	966	209	729	292	1060	--	--
05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	296	719	208	735	--	--	327	935	260	751	310	1075	--	--
06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	205	733	222	802	305	929	146	432	--	--	--	--	
07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	203	722	228	789	126	296	134	235	--	--	--	--	
08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	209	740	115	365	316	894	325	996	359	1011	--	--	
09	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	211	738	166	736	295	901	282	989	336	1030	--	--	
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	209	743	218	822	336	958	335	997	287	773	--	--	
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	213	740	232	818	325	938	276	968	234	609	--	--	
12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	215	742	235	823	295	946	307	1056	250	953	--	--	
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	199	698	216	752	241	814	165	478	327	1052	352	1068	--	--	
14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	204	706	216	749	234	799	204	747	353	957	278	917	--	--	
15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	171	590	123	713	236	804	284	924	356	1042	367	1103	--	--	
16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	182	666	214	745	250	821	301	894	303	1024	367	1083	236	686	
17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	212	724	213	749	251	861	--	--	338	997	332	1024	285	894	
18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	196	687	212	753	251	851	--	--	176	784	332	1003	370	1107	
19	--	--	--	--	--	--	--	--	--	170	675	--	--	328	905	--	--	164	515	337	996	312	1037	
20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	196	700	--	--	323	922	--	--	266	921	389	1152	262	1017	
21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	168	688	--	--	311	890	--	--	156	437	352	1141	286	1068	
22	--	--	--	--	--	--	--	--	--	129	499	--	--	316	900	--	--	170	507	303	783	267	876	
23	--	--	--	--	--	--	--	--	--	195	717	--	--	326	913	--	--	379	1110	332	926	389	1032	
24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	157	646	--	--	317	931	359	1027	350	985	348	1198	361	1055	
25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	165	708	--	--	323	920	344	1007	354	1030	313	1053	221	663	
26	--	--	--	--	--	--	--	--	--	205	729	--	--	305	904	168	656	358	1020	--	--	216	643	
27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	162	687	--	--	336	923	339	1014	271	962	--	--	178	608	
28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	339	924	365	1045	357	866	--	--	255	665	
29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	299	850	323	923	--	--	--	--	294	1117	
30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	204	888	184	634	195	641	--	--	248	804	
31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	349	984	--	--	195	615	--	--	220	868	
MEDIA	--	--	--	--	--	--	--	--	--	188	677	200	729	267	844	--	--	270	832	318	982	275	884	

(Fonte: CETESB, 2008)

Anexo A.5 – São Paulo (2008)

Mês Dia	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembro		dezembro	
	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)	Meda (W/m²)	Maxima (W/m²)
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	171	666	181	705	273	910	273	926	198	713	284	978	
02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	161	719	108	479	260	890	61	287	110	543	252	951	
03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	129	661	62	345	247	854	238	855	238	948	271	940	
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	181	647	222	790	259	856	200	808	230	790	290	1004	
05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	192	685	161	644	265	895	120	595	215	847	291	990	
06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	190	677	224	789	241	843	36	216	185	770	298	1059	
07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	191	684	218	780	88	458	109	706	131	617	304	948	
08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	192	692	153	639	257	881	--	--	306	790	246	823	
09	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	191	685	193	700	239	882	--	--	--	--	258	956	
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	195	692	221	823	263	897	--	--	--	--	240	968	
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	197	683	230	814	275	915	--	--	208	928	189	643	
12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	196	691	215	766	245	887	--	--	233	975	232	961	
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	201	701	234	818	148	742	--	--	235	864	214	708	
14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	201	709	229	811	160	697	--	--	228	710	182	774	
15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	200	704	235	818	247	855	252	920	301	937	154	560	
16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	205	714	244	840	260	897	271	928	284	923	195	833	
17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	205	715	241	850	270	911	270	977	260	820	194	717	
18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	202	699	245	845	285	933	117	739	238	829	262	906	
19	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	197	689	244	842	231	799	85	578	241	953	249	968	
20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	199	696	251	862	110	595	258	885	293	986	269	964	
21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	197	696	250	854	85	463	123	406	275	973	260	847	
22	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	204	707	246	848	201	681	169	961	260	986	256	966	
23	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	200	701	243	840	310	1005	293	1001	247	852	247	843	
24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	189	670	253	864	312	1005	288	985	271	1010	241	1074	
25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	196	676	236	860	289	960	279	943	234	984	154	774	
26	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	187	573	183	691	239	831	111	478	262	940	233	1002	104	517
27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	177	526	158	696	242	820	290	988	236	906	305	1050	137	895
28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	189	581	184	694	250	857	316	1015	180	675	218	979	221	996
29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	160	570	196	697	181	749	300	1003	234	893	249	964	272	904
30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	176	565	205	716	147	770	164	664	139	630	219	722	174	926
31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	195	694	272	917	--	--	161	625	--	--	223	1012	
MÉDIA	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	178	664	190	592	216	780	234	829	194	765	237	874	231	884

(Fonte: CETESB, 2008)

Anexo A.6 – Araçatuba (2008)

Mês Dia	janeiro		fevereiro		março		abril		maio		junho		julho		agosto		setembro		outubro		novembro		dezembro	
	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)	Média (mm²)	Máxima (mm²)
01	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	268	917	--	--	196	856	307	947	
02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	267	927	150	551	57	213	225	764	
03	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	254	916	243	786	248	796	329	1064	
04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	265	881	211	657	214	935	298	995	
05	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	262	896	--	--	253	867	314	983	
06	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	172	697	--	--	168	788	275	953	
07	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	138	753	145	719	156	770	304	950	
08	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	249	861	225	1015	229	860	250	829	
09	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	254	883	294	1016	230	840	301	1078	
10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	248	899	336	1014	256	1024	195	939	
11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	273	934	109	601	220	886	237	995	
12	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	232	790	322	1021	250	994	220	896	
13	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	29	113	303	1011	267	968	178	592	
14	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	84	688	294	985	298	925	279	907	
15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	252	918	297	989	311	916	157	627	
16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	259	890	--	--	263	819	237	800	
17	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	283	952	--	--	226	808	245	921	
18	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	292	975	143	631	273	953	311	956	
19	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	190	772	92	633	295	1052	259	942	
20	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	245	863	106	436	281	923	318	1009	298	1062
21	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	249	865	158	775	134	812	308	1318	292	1674
22	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	306	1046	238	733	295	1382	273	919	
23	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	309	1010	305	1025	305	973	274	1001	
24	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	314	1026	277	984	289	970	310	1084	
25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	260	969	276	985	282	1341	193	979	
26	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	118	543	225	871	311	973	205	905	
27	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	294	987	225	871	320	1331	229	885	
28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	315	1030	239	823	312	996	191	733	
29	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	151	522	297	993	330	895	271	955	309	1098
30	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	189	861	175	729	--	270	979	294	1029	
31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	276	942	--	--	219	730	--	156	971	
MÉDIA	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	222	811	234	840	234	853	256	910	256	932

(Fonte: CETESB, 2008)

ANEXO B
Teste de Normalidade da Amostra

Anexo B.1– Teste de Normalidade da Amostra

Radiação (W/m ²)	i	Xi	Zi	P(Z<Zi)	i/n	Diferença
168	1	129	-1,94	0,0260	0,019	0,007
165	2	133	-1,85	0,0323	0,038	0,006
129	3	148	-1,49	0,0681	0,058	0,010
133	4	151	-1,42	0,0780	0,077	0,001
148	5	158	-1,25	0,1053	0,096	0,009
159	6	159	-1,23	0,1097	0,115	0,006
164	7	161	-1,18	0,1189	0,135	0,016
206	8	164	-1,11	0,1337	0,154	0,020
223	9	165	-1,09	0,1389	0,173	0,034
225	10	165	-1,09	0,1389	0,192	0,053
158	11	165	-1,09	0,1389	0,212	0,073
151	12	168	-1,01	0,1554	0,231	0,075
171	13	171	-0,94	0,1730	0,250	0,077
196	14	178	-0,78	0,2190	0,269	0,050
234	15	178	-0,78	0,2190	0,288	0,069
227	16	185	-0,61	0,2713	0,308	0,036
270	17	188	-0,54	0,2955	0,327	0,031
281	18	189	-0,51	0,3038	0,346	0,042
165	19	190	-0,49	0,3122	0,365	0,053
165	20	194	-0,39	0,3466	0,385	0,038
189	21	196	-0,35	0,3644	0,404	0,039
197	22	197	-0,32	0,3734	0,423	0,050
227	23	200	-0,25	0,4007	0,442	0,042
222	24	206	-0,11	0,4568	0,462	0,005
238	25	215	0,11	0,5421	0,481	0,061
251	26	216	0,13	0,5516	0,500	0,052
178	27	222	0,27	0,6074	0,519	0,088
161	28	222	0,27	0,6074	0,538	0,069
185	29	222	0,27	0,6074	0,558	0,050
215	30	223	0,30	0,6165	0,577	0,040
235	31	225	0,34	0,6346	0,596	0,038
222	32	227	0,39	0,6523	0,615	0,037
243	33	227	0,39	0,6523	0,635	0,018
248	34	231	0,49	0,6868	0,654	0,033
188	35	234	0,56	0,7117	0,673	0,039

200	36	234	0,56	0,7117	0,692	0,019
267	37	234	0,56	0,7117	0,712	0,000
270	38	234	0,56	0,7117	0,731	0,019
318	39	235	0,58	0,7198	0,750	0,030
275	40	237	0,63	0,7356	0,769	0,034
178	41	238	0,65	0,7433	0,788	0,045
190	42	243	0,77	0,7802	0,808	0,028
216	43	248	0,89	0,8138	0,827	0,013
234	44	251	0,96	0,8323	0,846	0,014
194	45	256	1,08	0,8605	0,865	0,005
237	46	256	1,08	0,8605	0,885	0,024
231	47	267	1,34	0,9106	0,904	0,007
222	48	270	1,42	0,9216	0,923	0,001
234	49	270	1,42	0,9216	0,942	0,021
234	50	275	1,53	0,9376	0,962	0,024
256	51	281	1,68	0,9533	0,981	0,027
256	52	318	2,56	0,9948	1,000	0,005

ANEXO C
Teste de Kolmogorov-Smirnov

Anexo C.1 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov

Dimensão da amostra	Nível de significância (α)				
	n	0.20	0.15	0.10	0.05
4	0.300	0.319	0.352	0.381	0.417
5	0.285	0.299	0.315	0.337	0.405
6	0.265	0.277	0.294	0.319	0.364
7	0.217	0.253	0.276	0.300	0.348
8	0.233	0.244	0.261	0.285	0.331
9	0.223	0.233	0.249	0.271	0.311
10	0.215	0.224	0.239	0.258	0.294
11	0.206	0.217	0.230	0.249	0.284
12	0.199	0.212	0.223	0.242	0.275
13	0.190	0.202	0.214	0.234	0.268
14	0.183	0.194	0.207	0.227	0.261
15	0.177	0.187	0.201	0.220	0.257
16	0.173	0.182	0.195	0.213	0.250
17	0.169	0.177	0.189	0.206	0.245
18	0.166	0.173	0.184	0.200	0.239
19	0.163	0.169	0.179	0.195	0.235
20	0.160	0.166	0.174	0.190	0.231
25	0.149	0.153	0.165	0.180	0.203
30	0.131	0.136	0.144	0.161	0.187
>30	0.730	0.768	0.805	0.886	1.031
	$\frac{0.730}{\sqrt{n}}$	$\frac{0.768}{\sqrt{n}}$	$\frac{0.805}{\sqrt{n}}$	$\frac{0.886}{\sqrt{n}}$	$\frac{1.031}{\sqrt{n}}$

(Fonte: LILLIEFORS, 1967)

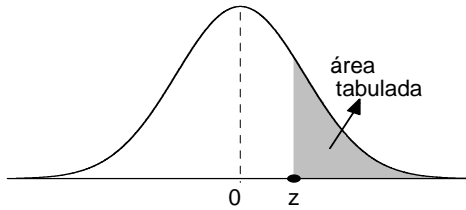
ANEXO D
Tabela de Valores Extremos

Anexo D.1 – Tabela de Valores Extremos

Número de Observações N	Nível de Significância		
	5 %	2,5 %	1 %
3	1,15	1,15	1,15
4	1,46	1,48	1,49
5	1,67	1,71	1,75
6	1,82	1,89	1,94
7	1,94	2,02	2,10
8	2,03	2,13	2,22
9	2,11	2,21	2,32
10	2,18	2,29	2,41
11	2,23	2,36	2,48
12	2,29	2,41	2,55
13	2,33	2,46	2,61
14	2,37	2,51	2,66
15	2,41	2,55	2,71
16	2,44	2,59	2,75
17	2,47	2,62	2,79
18	2,50	2,65	2,82
19	2,53	2,68	2,85
20	2,56	2,71	2,88
21	2,58	2,73	2,91
22	2,60	2,76	2,94
23	2,62	2,78	2,96
24	2,64	2,80	2,99
25	2,66	2,82	3,01
30	2,75	2,91	-
35	2,82	2,98	-
40	2,87	3,04	-
45	2,92	3,09	-
50	2,96	3,13	-
60	3,03	3,20	-
70	3,09	3,26	-
80	3,14	3,31	-
90	3,18	3,35	-
100	3,21	3,38	-

ANEXO E
Tabela de Distribuição Normal

Anexo E.1 – Tabela de Distribuição Normal



z	Segunda Decimal de z						
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
0,0	0,5000	0,4960	0,4920	0,4880	0,4840	0,4801	0,4761
0,1	0,4602	0,4562	0,4522	0,4483	0,4443	0,4404	0,4364
0,2	0,4207	0,4168	0,4129	0,4090	0,4052	0,4013	0,3974
0,3	0,3821	0,3783	0,3745	0,3707	0,3669	0,3632	0,3594
0,4	0,3446	0,3409	0,3372	0,3336	0,3300	0,3264	0,3228
0,5	0,3085	0,3050	0,3015	0,2981	0,2946	0,2912	0,2877
0,6	0,2743	0,2709	0,2676	0,2643	0,2611	0,2578	0,2546
0,7	0,2420	0,2389	0,2358	0,2327	0,2296	0,2266	0,2236
0,8	0,2119	0,2090	0,2061	0,2033	0,2005	0,1977	0,1949
0,9	0,1841	0,1814	0,1788	0,1762	0,1736	0,1711	0,1685
1,0	0,1587	0,1562	0,1539	0,1515	0,1492	0,1469	0,1446
1,1	0,1357	0,1335	0,1314	0,1292	0,1271	0,1251	0,1230
1,2	0,1151	0,1131	0,1112	0,1093	0,1075	0,1056	0,1038
1,3	0,0968	0,0951	0,0934	0,0918	0,0901	0,0885	0,0869
1,4	0,0808	0,0793	0,0778	0,0764	0,0749	0,0735	0,0722
1,5	0,0668	0,0655	0,0643	0,0630	0,0618	0,0606	0,0594
1,6	0,0548	0,0537	0,0526	0,0516	0,0505	0,0495	0,0485
1,7	0,0446	0,0436	0,0427	0,0418	0,0409	0,0401	0,0392
1,8	0,0359	0,0352	0,0344	0,0336	0,0329	0,0322	0,0314
1,9	0,0287	0,0281	0,0274	0,0268	0,0262	0,0256	0,0250