Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza

Self-cleaning nanotechnologic construction materials

João Paramés[1], **Jorge de Brito**[2]
[1]*Eng.º Civil, Mestre em Construção (IST)*
joaorrparames@gmail.com
[2]*Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa*
jb@civil.ist.utl.pt

RESUMO: Actualmente, a poluição atmosférica é um fenómeno incontornável, especialmente nos ambientes urbanos. Numa cidade, o património construído proporciona uma elevada superfície de contacto entre os materiais de construção e os poluentes atmosféricos, existindo maiores problemas de sujidade e deterioração devido a esses agentes. Neste artigo, são apresentados os resultados decorrentes da introdução de determinadas nanopartículas em materiais construtivos, com o objectivo de os dotarem da capacidade de auto-limpeza, bem como interromperem alguns dos mecanismos responsáveis por esse fenómeno.

ABSTRACT: Nowadays atmospheric pollution is an insurmountable phenomenon especially in urban environments. In a city, built heritage supplies a high contact surface between the construction materials and the atmospheric pollutants, leading to greater staining and deterioration problems due to these agents. In this paper the results arising from the introduction of certain nanoparticles in construction materials are presented, aiming at providing them with self-cleaning capabilities as well as stopping the mechanisms responsible for this process.

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica aumentou nas cidades nas últimas décadas, tendo consequências tanto na qualidade do ambiente urbano como no custo de manutenção dos edifícios, em especial nas suas fachadas. As indústrias e os veículos produzem inúmeros poluentes gasosos (entre eles, os poluentes gasosos orgânicos e os óxidos nítricos), cuja existência representa um perigo para a saúde humana. É então de toda a importância o desenvolvimento de novos materiais construtivos que, além de não necessitarem de grandes intervenções em termos de manutenção, contribuam para melhorar a qualidade do ar.

O fenómeno através do qual um composto, sofrendo o efeito da luz, acelera a velocidade de uma reacção química sem ser consumido denomina-se fotocatálise. Para que isto aconteça, o composto necessita de ser excitado com energia de fotões [1]. Estes compostos podem ser adicionados a diversos materiais, proporcionando-lhes a propriedade de, quando atingidos por luz, decomporem poluentes atmosféricos.

Um dos fotocatalizadores mais eficientes e utilizados actualmente é o dióxido de titânio (TiO_2), um semicondutor acerca do qual foram já publicadas diversas obras. A comercialização de produtos fotocatalíticos baseados em dióxido de titânio começou em meados da década de 90, no Japão. No entanto, esta indústria cresceu rapidamente e o seu mercado atingiu os 30 biliões de ienes no ano de 2003 [2]. As suas aplicações são, principalmente, revestimentos construtivos exteriores, revestimentos interiores, construção de estradas, instalações de purificação de ar e outros materiais. Apesar de se poderem considerar produtos bastante diferentes, todos partilham da mesma capacidade de decompor matérias nocivas presentes no ar e que entrem em contacto com a superfície fotocatalítica.

O dióxido de titânio existe maioritariamente na forma cristalográfica de rútilo e anatase. O rútilo é vastamente utilizado para aplicações de pigmentos (por exemplo, tintas), devido ao seu elevado índice

de refracção, conferindo cor branca. A anatase (Figura 1) é um material útil para aplicações fotocatalíticas, devido ao seu forte poder oxidante quando exposto a radiação ultra-violeta, tal como à sua estabilidade química e ausência de toxicidade.

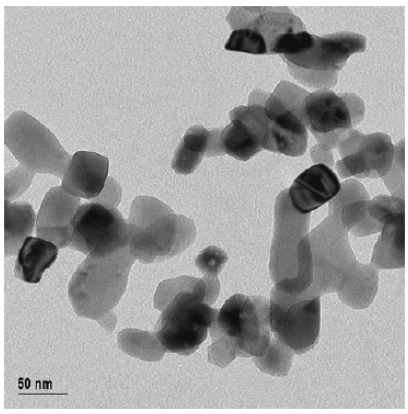

Figura 1 - TiO2 nanométrico na forma de anatase [1]

A absorvência espectral de luz do dióxido de titânio situa-se na radiação ultra-violeta, que se decompõe em três tipos: UV-A, UV-B e UV-C. Sendo assim, para que ocorra fotocatálise, é necessária uma fonte de radiação ultra-violeta. Enquanto que nos revestimentos exteriores essa radiação pode ser fornecida pela luz solar, no interior dos edifícios, as habituais luzes fluorescentes fornecem uma menor percentagem de radiação ultra-violeta, diminuindo a eficiência do dióxido de titânio. Na verdade, um dos maiores desafios para a comunidade científica envolvida na pesquisa fotocatalítica é aumentar a sensibilidade espectral dos fotocatalizadores para a luz visível, que compõe a maior parte da radiação solar [2]. Outra abordagem é a utilização de lâmpadas de luz negra, que emitem luz na banda UV-A e absorvem as bandas nocivas de UV-B e UV-C, de menor comprimento de onda (de notar que esta problemática é mais preponderante para a utilização de purificadores de ar, enquanto que, para superfícies auto-limpantes, principalmente exteriores, em princípio, existirá sempre uma fonte de radiação ultra-violeta, por excelência a luz solar).

Nos revestimentos pelo exterior, existe ainda outra vantagem, que é a superfície de materiais com dióxido de titânio se tornar hidrofílica, atraindo gotículas de água, o que faz com que se forme um lençol de água sobre estas superfícies, lavando os produtos das reacções químicas. A água da chuva faz este papel na perfeição. Um modelo do funcionamento de um revestimento de TiO_2 é ilustrado na Figura 2.

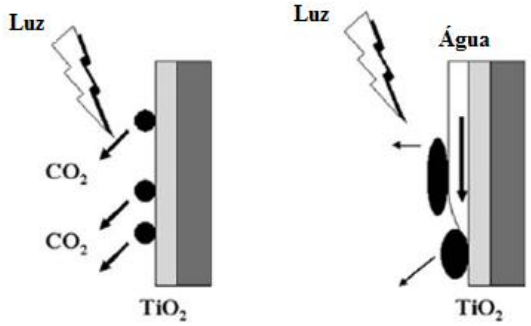

Figura 2 - À esquerda, evidencia-se o CO_2 como produto de reacção de decomposição de poluentes; à direita, ilustra-se o papel do lençol de água provocado pela super-hifrofilicidade do dióxido de titânio, lavando os produtos das reacções de decomposição (adaptado de [2])

Esta propriedade hidrofílica pode tomar especial importância em termos ópticos, em superfícies vítreas, visto que impede a formação de gotas de água que contribuem para que a superfície fique embaciada. Forma-se assim um pano de água, observado na Figura 3.

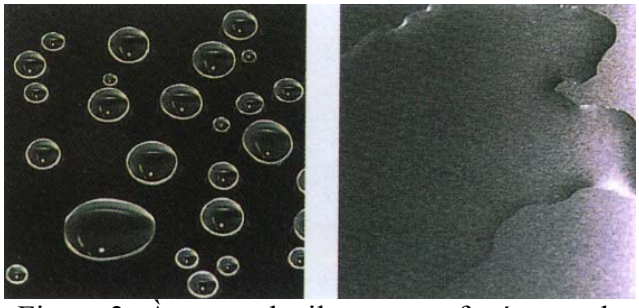

Figura 3 - À esquerda, ilustra-se o fenómeno de embaciamento e formação de gotículas de água, enquanto que, à direita, a água forma um lençol transparente através do qual se consegue ver nitidamente [3]

2. ABORDAGEM INICIAL

Do referido, verifica-se que revestimentos exteriores podem permanecer limpos estando apenas sujeitos à acção da luz solar e água da chuva, devido às propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas do dióxido de titânio. Não é verdade que uma superfície deste género nunca ficará suja, visto que o processo auto-limpante depende das condições de iluminação, pluviosidade e

acumulação de sujidade. Mas é um facto que tal superfície irá retardar a velocidade de contaminação, poupando, portanto, bastante tempo e dinheiro em operações de manutenção e limpeza, que são, normalmente, difíceis para edifícios muito altos e para materiais plásticos flexíveis [2].

Este tipo de superfícies pode ser obtido quer através da inclusão de nanopartículas de dióxido de titânio na matriz do próprio material que se pretende alterar (como, por exemplo, o cimento fotocatalítico), quer através da aplicação de uma fina película de nanopartículas de TiO_2, revestindo o material que se pretende dotar das propriedades citadas acima (é o caso do vidro auto-limpante).

Num projecto de investigação realizado, apoiado pela Comissão Europeia com 2,293 milhões de euros, de um total de 3,754 milhões de euros, reuniram-se vários industriais da indústria do vidro e investigadores científicos sobre um objecto: o vidro auto-limpante. Os objectivos desta iniciativa foram: fornecer conhecimento científico no comportamento do vidro numa atmosfera urbana poluída, fornecer conhecimento fundamental em mecanismos e modelação da funcionalidade de auto-limpeza do vidro, fornecer métodos de medida e informação de sujidade, essencial para a implementação de uma nova normalização para o vidro auto-limpante, desenvolver uma norma europeia para o vidro auto-limpante, evitar normalizações inapropriadas impostas em produtos vítreos originários de outros tipos de substrato ou aplicações e adquirir conhecimento fundamental para uma futura geração de desenvolvimentos em produtos auto-limpantes [4]. Destes seis objectivos, o quarto seria realmente um marco e, com as devidas alterações, poderia ser aplicado em toda uma gama de produtos auto-limpantes, que não se cinge exclusivamente ao vidro.

Os ensaios realizados ocorreram no sentido de identificar poluentes passíveis de contaminar a superfície vítrea quando exposta a vários ambientes, o impacte desses poluentes sobre o vidro, a compreensão da influência de vários químicos utilizados nesta indústria (como o silicone) sobre vidros auto-limpantes, a análise e compreensão do fenómeno nanométrico por detrás deste mecanismo, uma previsão da vida útil do produto, um procedimento de classificação de qualidade visual para vidros auto-limpantes, um método para avaliar o desempenho auto-limpante e um método de normalização para avaliar os dois últimos [5]. O projecto decorreu durante 36 meses, tendo sido iniciado em 1 de Março de 2004. Todos estes procedimentos decorridos culminaram no esboço de uma norma europeia para a classificação de auto-limpeza, que foi submetida à avaliação da Comissão Europeia de Normalização.

3. CUSTO E DISPONIBILIDADE DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

O preço industrial do TiO_2 a 13 de Janeiro de 2006 situava-se nos Estados Unidos entre 1,12 e 1,24 US dólares por libra[1]. A procura de dióxido de titânio tem aumentado a nível mundial, segundo a Millennium Chemicals, a 2ª produtora mundial de TiO_2. A procura está a crescer nas indústrias de plásticos e revestimentos, especialmente na Ásia / Pacífico. Com esta procura, é esperado que o preço suba e os tempos de entrega continuem a aumentar. A utilização potencial de dióxido de titânio em materiais construtivos irá aumentar ainda mais a procura. O titânio é um material encontrado em vários locais, principalmente em alguns países africanos e na Austrália. O processo de extracção do titânio pode produzir ácido perto de águas, a não ser que a drenagem do ácido seja controlada no local da mina. O custo da protecção ambiental através da aplicação de abordagens e tecnologias conhecidas deverá ser adicionado ao custo geral do dióxido de titânio (adaptado de [6]).

Pode então ser feita uma estimativa do custo da utilização de TiO_2 em materiais de construção de modo a reduzir a poluição atmosférica, em termos de preço de matéria-prima. É óbvio que uma estimativa com todo o pormenor é extremamente complicada, pois entra em conta com variáveis que neste caso não são conhecidas, como por exemplo a redução de investimento em operações de manutenção de limpeza no caso da aplicação de materiais auto-limpantes em fachadas. No entanto, de seguida é feito um exercício de preconização do custo de investimento inicial do revestimento de fachadas com um material construtivo, por exemplo uma argamassa cimentícia sintética de acabamento estético contendo dióxido de titânio.

Após ter contactado a equipa de vendas dos fabricantes de nanopartículas mknano [7], averiguou-se que o preço de dióxido de titânio nanométrico, quando comprado em quantidades industriais (mais de 10 000 kg), é de 79 dólares

[1] A libra é uma unidade de massa que equivale aproximadamente a 0,45 kg.

americanos por kg. Aplicando um câmbio de 1,5 $/€, obtém-se um valor de 52,7 €/kg. Se se considerar uma tinta contendo uma percentagem de 3% de TiO_2 na mistura, tendo esta 2000 kg/m^3 e uma espessura de aplicação de 0,1 mm, obtém-se um consumo de dióxido de titânio de 0,006 kg/m^2, que equivale a 0,32 €/m^2. Por exemplo, para uma fachada de 100 metros de comprimento e 15 metros de altura, resulta um acréscimo de 474,3 €, devido à inclusão das partículas de TiO_2.

Existe ainda um ponto não focado nesta análise que tem a ver com uma questão de logística. O dióxido de titânio confere cor branca e, caso se considerasse a hipótese de aplicar estes revestimentos a uma área grande de uma cidade, por exemplo, é pouco razoável conferir a cor branca a todos os edifícios. Segundo o catálogo [8], podem ser adicionados pigmentos minerais para colorir produtos auto-limpantes, embora isso corresponda a mais custos. As despesas de aplicação serão as mesmas do que as praticadas para aplicação de uma tinta normal.

São comercializadas argamassas de revestimento, contendo dióxido de titânio, pela Italcementi. Segundo o grupo, para transformar a fachada de um edifício de 5 andares numa superfície fotocatalítica, basta adicionar cerca de 100 € ao custo de uma pintura tradicional e pavimentar com blocos fotocatalíticos custa cerca de 10 a 20% mais do que uma solução de pavimento convencional [9].

4. REVESTIMENTOS EXTERIORES

De acordo com o exposto, todas as superfícies exteriores são candidatas a possuir propriedades fotocatalíticas, desde que recebam luz solar, fonte de radiação ultravioleta, imprescindível para que catalisem reacções químicas através do dióxido de titânio. A substância pode assim ser aplicada a materiais construtivos, quer através da sua inclusão na matriz do material quer na forma de película fina aplicada sobre o substrato em questão.

4.1. PVC

Existe dificuldade em criar condições laboratoriais que sejam uma réplica do ambiente urbano encontrado hoje em dia nas cidades, para análise dos efeitos deste tipo de superfícies sobre a poluição atmosférica. No entanto, quanto ao seu efeito de auto-limpeza, a abordagem torna-se muito mais simples pois basta expor um produto possuidor desta tecnologia e observar a olho nu as diferenças obtidas. Nas figuras 4 e 5, evidenciam-se os efeitos da aplicação de uma película de TiO_2 sobre uma tenda semi-rígida, sendo de seguida sujeita à acção do sol e de água da chuva [3].

Figura 4 - Duas tendas semi-rígidas: à esquerda, não foi efectuado qualquer tratamento enquanto que à direita se encontra aplicada uma película de TiO_2 [3]

Figura 5 - Armazém semi-rígido revestido com uma película de TiO_2 [3]

4.2. Cerâmicos

As águas de escorrência podem originar manchas que retiram o valor estético às fachadas. Na Figura 6, observam-se estes efeitos sobre azulejos, alguns revestidos com dióxido de titânio.

4.3. Vidro

Os edifícios têm janelas, cuja principal função é receber luz natural. Daí que o material por excelência para executar esta função seja o vidro, devido à sua transparência e resistência. Consequentemente, na maior parte dos edifícios, este ocupa uma área significativa da fachada, existindo ainda construções cuja fachada é composta unicamente por vidro. O vidro, com a utilização, torna-se cada vez mais difícil de limpar e de se manter limpo.

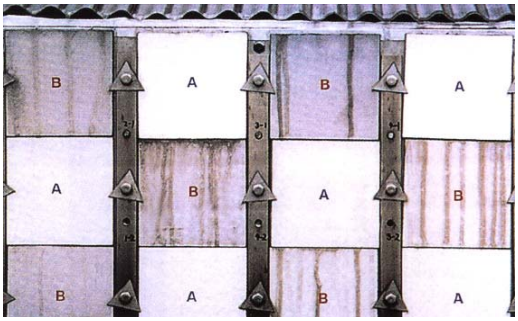

Figura 6 - Fachada sujeita aos efeitos da água de escorrência das chuvas. Os azulejos "A" foram revestidos com TiO_2. Os azulejos "B" não sofreram o tratamento com dióxido de titânio [3]

Os fabricantes de vidro Pilkington comercializam uma gama de vidros, denominada Activ, que possui as propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas mencionadas neste capítulo. Na Figura 7, observam-se as diferenças entre um vidro deste tipo e um vidro normal. Estes fabricantes de vidro afirmam que o revestimento de dióxido de titânio tem a durabilidade do próprio vidro. No entanto, disponibilizam um conjunto de regras de manutenção, que podem ser consideradas algo confusas, utilizando termos químicos que o utilizador pode não compreender. Este vasto leque de regras de manutenção pode afastar possíveis compradores do conceito fundamental do vidro que é a sua baixa necessidade de manutenção, quando comparado com vidros normais e daí a importância da regulamentação e acreditação destes produtos a nível das autoridades competentes.

Figura 7 - À esquerda, um vidro normal; à direita, um vidro com uma camada de TiO_2, conferindo hidrofilicidade [10]

Neste momento, os vidros têm que atingir requisitos ópticos e energéticos, de acordo com normas nacionais ou internacionais vigentes[5]. Este mercado está a crescer mas poderia crescer muito mais caso fossem implementados limites de desempenho de auto-limpeza obrigatórios, de modo a acreditar os produtos, o que iria dar mais confiança ao público em geral que, ao optar por uma solução deste tipo, vê aumentado o investimento inicial. De acordo com o departamento de vendas do distribuidor em Portugal da empresa Saint-Gobain Glass, que comercializa uma gama de vidros denominada Bioclean, possuidora de características auto-limpantes, a título de exemplo, para um vidro normal de 6 mm de espessura, o preço indicativo é de 6,00 €/m^2, para 18,00 €/m^2 de um vidro Bioclean da mesma espessura.

2.4. Cimento

O cimento pode conter na sua constituição uma baixa percentagem de dióxido de titânio o que conduz a que argamassas, ou mesmo betão, possuam características fotocatalíticas. Uma das aplicações da tecnologia TX Active, da Italcementi, foi a construção da igreja "Dives in Misericordia", em Roma. As estruturas brancas foram construídas com betão arquitectónico branco de alto desempenho, baseado neste novo tipo de cimento e, além das propriedades fotocatalíticas necessárias para manter o aspecto estético do conjunto, garantiu-se também a resistência da estrutura (Figura 8) [11].

Figura 8 - Velas brancas da igreja "Dives in Misericordia" [11]

2.5. Aço

Também o aço é passível de lhe ser aplicada uma película de dióxido de titânio. Segundo um ensaio realizado neste substrato [12], foi verificada a decomposição de camadas de ácido esteárico e a eficiência como revestimento anti-bacteriano contra a *Escherichia coli*[2].

Como se pode concluir, não existe nenhum revestimento exterior onde esta nanotecnologia não possa ser aplicada. Desde tintas e polímeros a betão, todos têm a potencialidade de se tornarem superfícies fotocatalíticas, quer através da inclusão de nanopartículas de dióxido de titânio na matriz destes materiais, quer através da aplicação de películas sobre eles. No caso de existir incompatibilidade química entre o material e o dióxido de titânio (por exemplo, um material que seja passível de ser decomposto pelas reacções de fotocatálise), é possível aplicar substratos entre os dois que impeçam o seu contacto.

5. REVESTIMENTOS INTERIORES

Em revestimentos interiores, é também possível aplicar a nanotecnologia que se tem sido descrito neste artigo. Aqui, o principal obstáculo é a falta de radiação ultravioleta na esmagadora maioria de ambientes interiores. De facto, à semelhança do que ocorre nos revestimentos exteriores, o catalisador irá realizar a sua função desde que seja atingido pela frequência de fotões necessária para se desencadearem as reacções de fotocatálise, o que pode ser conseguido caso se instalem lâmpadas de luz ultravioleta. Tal pode ser conseguido em ambientes interiores que necessitem de remoção anti-bacteriana constante (por exemplo em hospitais ou centrais de purificação de água). No entanto, numa habitação, por exemplo, tais lâmpadas não são usualmente utilizadas e as superfícies fotocatalíticas estarão sujeitas à luz visível e, dependendo das lâmpadas, a uma ínfima parte de radiação ultravioleta. Uma das alternativas é aumentar a sensibilidade do dióxido de titânio para a luz visível, de modo a obter uma substância que seja eficiente quando aplicada em revestimentos interiores, tal como o é um revestimento exterior, quando exposto à luz solar. Para que tal ocorra, a molécula de TiO_2 é alterada, por exemplo, com a introdução de outros elementos químicos que façam com que o conjunto absorva uma gama de comprimentos de onda mais larga. É importante que a alteração não resulte numa molécula insegura ou instável, dada a aplicação pretendida.

Na Figura 9, é apresentada a absorvência luminosa do dióxido de titânio e de uma substância resultante da modificação de dióxido de titânio com átomos de azoto. O resultado é uma molécula que consegue aproveitar a luz visível para realizar reacções fotocatalíticas. Além de ser susceptível de ser usada em ambientes interiores onde a radiação ultravioleta não se faz sentir, quando exposta em ambientes expostos à luz solar, tem a capacidade de a utilizar com mais eficiência, já que grande parte do espectro da luz solar é constituído por luz visível.

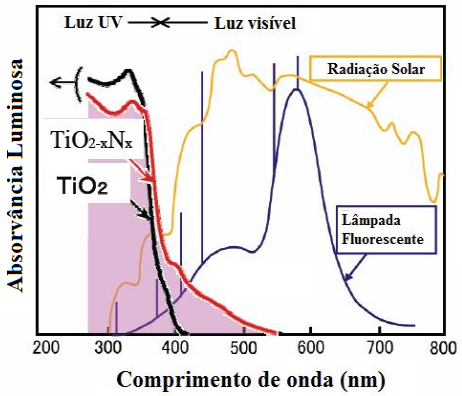

Figura 9 - Absorvência luminosa do dióxido de titânio e de um fotocatalizador induzido de luz visível (adaptado de [13])

Nos túneis, em que as coberturas das lâmpadas que iluminam a via escurecem devido aos gases da

[2] A *Escherichia coli* é uma bactéria presente, por exemplo, no organismo humano, a nível dos intestinos. A sua presença em água ou alimentos pode ser indicativa de contaminação, sendo a sua concentração por mililitro de água uma das principais medidas usadas no controlo da higiene da água potável municipal.

exaustão dos veículos, é útil o revestimento destes elementos com películas de dióxido de titânio, reduzindo em grande escala a necessidade de limpeza. Na Figura 10, observa-se a diferença entre duas amostras, retiradas do interior de um túnel. Na Figura 11, é apresentado um ambiente interior com diferentes tratamentos nos ladrilhos em que se observa a desigualdade nos resultados de cada um deles.

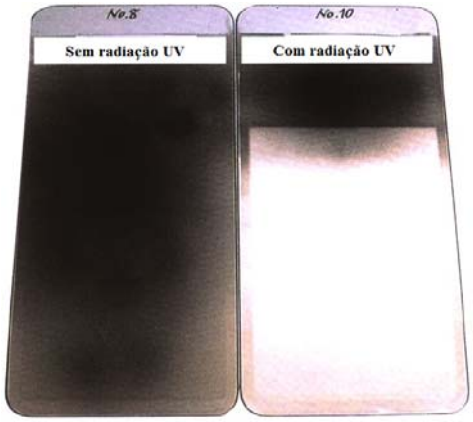

Figura 10 - Efeitos dos gases de exaustão de veículos. Na amostra da esquerda, não foi fornecida luz ultravioleta, não ocorrendo fotocatálise. Na amostra da direita, foi fornecida luz ultravioleta (adaptado de [3])

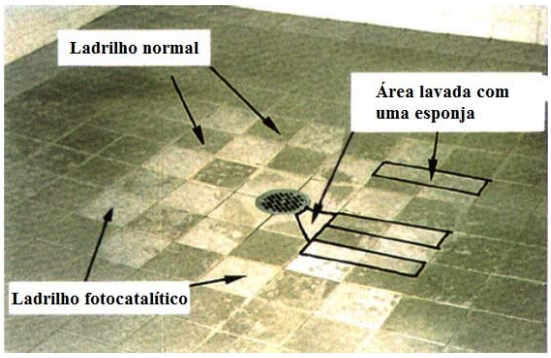

Figura 11 - Diferentes tratamentos dados a ladrilhos, sujeitos às mesmas condições de um ambiente interior (adaptado de [3])

6. CONCLUSÕES

O objectivo deste artigo foi descrever alterações que podem ser feitas a diversos revestimentos convencionais e não só, de modo a melhorar as suas características, face a agentes externos, como a poluição atmosférica, tirando proveito da acção do sol e da pluviosidade (para revestimentos exteriores). Uma questão pertinente que pode ser colocada é a viabilidade da introdução destes produtos na indústria da construção, existindo obstáculos, principalmente de ordem económica. Para que possa ser feita uma análise pormenorizada, é essencial que seja adquirida experiência na utilização deste tipo de revestimentos, nomeadamente a nível da sua auto-limpeza. A redução da necessidade de manutenção e limpeza tem que ser mensurada e comparada com o investimento inicial acrescido. A este factor alia-se naturalmente a qualidade acrescida dos revestimentos e, por conseguinte, a sua vida útil. Pode ser considerado que a introdução destes revestimentos em edifícios com elevado cariz arquitectónico seja facilitada, garantindo a manutenção das características estéticas pretendidas para este tipo de construções. Consoante os resultados obtidos, pode ser uma questão de tempo para que donos de obra e projectistas considerem esta nova geração de produtos como uma mais-valia a incluir nos mais variados tipos de edificados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. http://www.picada-project.com (acedido em 02/2008).
2. Fujishima, A., Zhang, X. - "Titanium Dioxide Photocatalysis: Present Situation and Future Approaches", *Comptes Rendus Chimie* 9 (5-6), 2006: 750-760.
3. Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. - "TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications", Tokyo: Bkc, 1999.
4. Sixth Framework Programme for Research and Technological Development - "Nano-Structured Self-Cleaning Coated Glasses: Modeling and Laboratory Tests for Fundamental Knowledge on Thin Film Coatings, EC Normalization and Customer Benefits", Project Brochure for Self-Cleaning Glass Project, 2004.
5. Gueneau, L., Keranen, J. - "Nano-structured Self-Cleaning Coated Glasses: Modeling and Laboratory Tests for Fundamental Knowledge on Thin Film Coatings, EC Normalization and Costumer Benefits", Public Publishable Report, 36M, 2007.
6. Gurol, M. - "Photo-Catalytic Construction Materials and Reduction in Air Pollutants", Report Produced for the California Senate, San Diego: San Diego State University, 2006.
7. www.mknano.com (acedido em 11/2007).

8. CTG Italcementi - "Guideline for End-Users", Technical Notice for Potential Costumers, PICADA Project, 2007.
9. www.italcementi.com (acedido em 12/2007)
10. www.pilkington.com (acedido em 02/2008).
11. Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G., Amadelli, R - "White Cement for Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties", *11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement.* Durban, 2003.
12. Evans, P., Sheel, D. - "Photoactive and Antibacterial TiO_2 Thin Films on Stainless Steel", *Surface & Coatings Technology*, 2007: 9319–9324.
13. Ohwaki, T., Morikawa, T., Aoki, K., Massaki, H., Suzuki, K., Asahi, R., Taga, Y. - "Fundamentals and Applications of Visible-Light Induced Photocatalyst", Clean Surfaces Technology Program Seminar, Tekes, Finland: TOYOTA, 2005.